

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-209622

(43)Date of publication of application : 03.08.1999

(51)Int.Cl.

C08L 83/10
B01J 13/00
// C01B 33/149

(21)Application number : 10-014477

(71)Applicant : MIZUTANI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 27.01.1998

(72)Inventor : SAKURAI TAKAHIRO

MURATA KOJI

MIZUTANI TSUTOMU

KIMURA YOSHIHARU

MIYAMOTO MASATOSHI

(54) AQUEOUS DISPERSION, ITS PRODUCTION, AND COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aqueous dispersion having high dispersion stability and storage stability and having high film-forming properties even in a high solid concentration without using any silane compound.

SOLUTION: An aqueous dispersion containing composite particles of a core/ shell structure is produced by effecting the adsorption of (3) a radically polymerizable species such as a cationic radical polymerization initiator, a cationic vinyl monomer, or a surface-active cationic vinyl monomer by the surfaces of colloidal silica particles in the presence of a nonionic surfactant in an aqueous medium and polymerizing the vinyl monomer. By adjusting the reaction conditions, it is possible to control the formation ratio, composite particle/polymer particle/colloidal silica particle and, eventually, the gloss of a coating film. ~~This dispersion is useful for a coating composition.~~

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim]

[Claim 1] The aqueous dispersing element which the grain which the vinyl-polymerization field combined with the colloid silica grain front face is distributing in an aqueous medium through the residue of a cation nature polymerization active species.

[Claim 2] The aqueous dispersing element of the claim 1 publication as which the cation nature polymerization active species was chosen from the cation nature radical polymerization initiator, the cation nature vinyl monomer, and the cation nature vinyl monomer that has surface activity ability and which is a kind at least.

[Claim 3] The aqueous dispersing element of the claim 1 publication which is the spherical composite particle of the core/shell structure to which ~~80% of the weight or more of grain uses a colloid silica~~ as a core, and it uses the ~~vinyl-polymerization field as shell~~.

[Claim 4] The aqueous dispersing element of the claim 1 publication whose vinyl-polymerization field is a kind of polymer chosen from the acrylic (meta) monomer, the aromatic vinyl system monomer, and the vinyl-ester system monomer at least.

[Claim 5] The aqueous dispersing element of the claim 1 publication which are the ~~colloid silica grain 3 - 500 weight section~~, and the cation nature polymerization active species 0.1 - 20 weight section to the vinyl-polymerization field 100 weight section.

[Claim 6] The aqueous dispersing element of the claim 1 publication whose mean particle diameter of grain is 10nm - 1 micrometer.

[Claim 7] The manufacture technique of the aqueous dispersing element which at least one radical polymerization active species chosen as (2) colloid silica grain front face from (3) cation nature radical polymerization initiator, the cation nature vinyl monomer, and the cation nature vinyl monomer that has surface activity ability is made to adsorb under presence of (1) nonionic surface active agent among an aqueous medium, and carries out the polymerization of the (4) vinyl monomer.

[Claim 8] The manufacture technique of the aqueous dispersing element claim 7 publication that a Nonion nature surfactant has at least ~~one ethylene nature unsaturation machine~~.

[Claim 9] (4) The manufacture technique of the aqueous dispersing element claim 7 publication using the (1) nonionic surface active agent 0.1 - 20 weight section, (2) colloid silica grain 3 - 500 weight section, and (3) cation nature polymerization active species 0.1 - 20 weight section to the vinyl-polymerization field 100 weight section.

[Claim 10] (1a) The manufacture technique of the aqueous dispersing element the claim 7 publication which is under presence of the nonionic surface active agent below critical micelle concentration under presence of the nonionic surface active agent exceeding critical micelle concentration (1b), or (1c) presence of the nonionic surface active agent exceeding critical micelle concentration, moreover uses (3) radical-polymerization active species at a rate of an average of five or less molecules in one (2) colloid silica grain, and carries out the polymerization of the vinyl monomer.

[Claim 11] The coating constituent which consists of an aqueous dispersing element of claim 1 publication.

[Claim 12] The coating constituent of the claim 11 publication which consists of an aqueous dispersing element of a composite particle and colloid silica grain which are the former / latter = 100 / 0 - 50/50 (weight ratio) in a solid-content conversion comparatively.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL FIELD

[The technical field to which invention belongs] this invention consists of an aqueous dispersing element which consisted of a composite particle which uses a colloid silica as a core and uses an organic polymer as shell, its manufacture technique, and an aforementioned aqueous dispersing element, and a coat plasticity and resistance to contamination are highly related with the coating constituent which can control gloss, a mechanical property, etc.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

PRIOR ART

[Prior art] As for the colloid silica, a degree of hardness, a mechanical strength, antistatic nature, organic [that are excellent chemical-resistant and weatherproof, and the organic polymer excels / organic / in flexibility adhesion, etc., and composite-ized both], and the inorganic compound aqueosity constituent are known. For example, the aqueosity lagging material which makes a principal component mixture, such as a vinyl acetate emulsion, an acrylic emulsion, and a colloid silica, a water hardenability binder, is known. However, the bonding strength of an organic polymer and an inorganic substance is small, and these aqueosity coating is not enough as the endurance and the coat plasticity over a long period of time, durability, etc. Moreover, it is difficult for a coat plasticity to fall in the coating constituent which uses the blend system of the aforementioned colloid silica and an organic polymer as a binder, if the amount of a colloid silica is made [many], and to reconcile the stain resistance and coat plasticity by the colloid silica with the sufficient balance in high level. Furthermore, if gloss *****, such as a silica and a calcium carbonate, are used in case the gloss of a paint film is adjusted, durability, weather resistance, and machine physical properties will fall in connection with increase in quantity of gloss *****.

[0003] In order to carry out the chemical bond of the colloid silica and the organic polymer as an inorganic substance, the aqueosity resin dispersing element which carries out copolymerization of a silane system monomer and the colloid silica to a Provisional-Publication-No. 71316 [59 to] official report and a Provisional-Publication-No. 37168 [63 to] official report, and is obtained is indicated. Since a chemical bond is formed between a colloid silica and a silane system monomer, the compatibility and compatibility of an inorganic substance and an organic polymer are good, and are excellent in durability, alkali resistance, and resistance to contamination with this dispersing element. However, the stability of the obtained aqueosity dispersing element or coating is low, since a paint film is heterogeneity, deflation of a paint film and cohesive force may be strong, a crack may occur in a paint film, and a difficulty is in endurance.

[0004] After carrying out distributor shaft coupling of a colloid silica and the organoalkoxysilane to a publication-number 194208 [nine to] official report, the polymerization of the vinyl monomer is carried out and manufacturing the aqueosity dispersing element of a core / shell-like composite particle is proposed. However, it is difficult to obtain the aqueosity dispersing element of 40 % of the weight or more of solid contents, and while viscosity increases remarkably, by the high solid content, ***** is inferior, when the colloid silica 50nm or less which an intensity good as a paint film discovers is used. Moreover, in order to obtain stable core / shell-like composite particle, it is necessary to use many special silane compounds which have a methacryloyl machine, and is disadvantageous in cost. Furthermore, overall-reaction time cannot turn into 10 hours or more, and the aqueosity dispersing element or binder for coating cannot be manufactured advantageously industrially.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL PROBLEM

[Object of the Invention] Therefore, even if the purpose of this invention has a distributed stability and a high shelf life and solid-content concentration is high, it is in offering the high aquosity dispersing element and its manufacture technique of *****. Other purposes of this invention are to offer the aquosity dispersing element which has the property which was advantageously excellent economically, and its manufacture technique, without using a special silane compound. Another purpose of this invention is to offer the aquosity variance object which makes a principal component the core / shell-like composite particle which uses a core and an organic polymer as shell for a colloid silica, and its manufacture technique. Still another purpose of this invention is to offer the manufacture technique of an aquosity dispersing element that the amount of generation of polymer independent grain and the degree of surface coating of colloid silica grain are controllable. Other purposes of this invention can ~~maintain a coat plasticity, resistance to contamination, and weather resistance on high level, and~~ are to offer the coating constituent which can form the ~~high paint film of endurance~~. Still another purpose of this invention is to offer the coating constituent which can adjust the gloss of a paint film, without using gloss *****.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

EFFECT OF THE INVENTION

[Effect of the invention] In this invention, since an aqueous variance object contains the aforementioned composite particle (the core / shell-like composite particle which uses especially a colloid silica as a core and uses an organic polymer as shell), even if a distributed stability and a shelf life are high and solid-content concentration is high, ***** can be raised. Moreover, the aqueous dispersing element which has the property which was advantageously excellent economically can be obtained, without using a special silane compound. ~~In the coating constituent of this invention, other purposes of this invention can maintain a coat plasticity, and the resistance to contamination and weather resistance which have not been conventionally attained as a water paint on high level, and durability and its weather resistance are high and they can form the high paint film of endurance. Moreover, in the constituent with the high composition rate of a colloid silica, thermal resistance and fire retardancy are greatly improvable, maintaining high *****.~~ Furthermore, the amount of generation of vinyl-polymerization field grain and the degree of surface coating of colloid silica grain can be controlled, and the composition rate of a composite particle / vinyl-polymerization field grain / colloid silica grain system can be adjusted. Therefore, the gloss of a paint film can be adjusted, without using gloss *****.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

MEANS

[The means for solving a technical problem] This invention persons direct their attention to colloid silica grain being charged in negative in an aqueous medium. zealously as a result of a study the aforementioned technical problem of this invention among an aqueous medium When the cation nature radical polymerization active species was made to stick to a colloid silica grain front face uniformly and the polymerization of the vinyl monomer was carried out to it, silica grain and the vinyl-polymerization field joined together effectively, it found out that the high aqueous dispersing element of a distributed stability and ***** was obtained, and this invention was completed. That is, in the aqueous dispersing element of this invention, the composite particle which the vinyl-polymerization field combined with the colloid silica grain front face is distributing in an aqueous medium through the residue of a cation nature polymerization active species. As the aforementioned cation nature polymerization active species, a cation nature radical polymerization initiator, a cation nature vinyl monomer, the cation nature vinyl monomer that has surface activity ability can be used, and the vinyl-polymerization field can be formed by the acrylic (meta) monomer, the aromatic vinyl system monomer, the vinyl-ester system monomer, etc. In such an aqueous dispersing element, the mean particle diameter of the aforementioned composite particle is 10nm - about 1 micrometer.

[0007] The aforementioned aqueous dispersing element makes at least one radical polymerization active species chosen as (2) colloid silica grain front face from (3) cation nature radical polymerization initiator, the cation nature vinyl monomer, and the cation nature vinyl monomer that has surface activity ability adsorb under presence of (1) nonionic surface active agent among an aqueous medium, and can be manufactured by carrying out the polymerization of the (4) vinyl monomer. this invention also indicates the coating constituent containing the aforementioned aqueous dispersing element.

[0008]

[Gestalt of implementation of invention] The composite particle which constitutes the aqueous dispersing element of this invention consists of colloid silica grain, a cation nature polymerization active species combined with this silica grain front face, and the vinyl-polymerization field combined with the aforementioned silica grain front face through the residue of this cation nature polymerization active species, and is distributed in an aqueous medium. In a composite particle, colloid silica grain constitutes a core and the vinyl-polymerization field constitutes shell. Such an aqueous dispersing element may usually contain the dispersant (especially nonionic surface active agent).

[0009] As colloid silica grain (colloidal silica), 5nm - 1 micrometer of mean particle diameters, the colloid (colloid) of the particle of an about 10-100nm silicic anhydride can be used preferably, and a Provisional-Publication-No. 112732 [53 to] official report, the Japanese Patent Publication No. 9051 [57 to] official report, this 57 No. -51653 official report, etc. can be referred to about colloidal silica.

[0010] A colloid silica can also be prepared and used with a sol-gel method, and can also use commercial elegance. the case where a colloid silica is prepared with a sol-gel method -- Werner Stober et al; J. Colloid and Interface Sci., 26, 62-69 (1968), Rickey D. Badley et al; Langmuir 6, 792-801 (1990), Japan Society of Colour Material, and 61 [9] 488-493 (1988) etc. can be referred to.

[0011] The commercial elegance of a colloid silica is the snow tex from Nissan Chemistry. - XL (40-

60nm of mean particle diameters), Snow tex - YL (50-80nm of mean particle diameters), snow tex - ZL (70-100nm of mean particle diameters), PST-2 (21nm of mean particle diameters), snow tex 20 (10-20nm of mean particle diameters) SiO₂ / Na₂O> 57, snow tex 30 (10-20nm of mean particle diameters) SiO₂ / Na₂O> 50, snow tex C (10-20nm of mean particle diameters) SiO₂ / Na₂O> 100, snow tex O (10-20nm of mean particle diameters) SiO₂ / Na₂O> It can receive as 500, snow tex 50 (20-30nm of mean particle diameters), etc. From Asahi Electrification to (10-20nm of mean particle diameters, 40 % of the weight of solid contents) ***** AT-40 It can receive as ***** AT-50 (20-30nm of mean particle diameters, 50 % of the weight of solid contents) etc. (in addition, SiO₂ / Na₂O shows the inclusion weight ratio of a silicon dioxide and a sodium hydroxide (it converts into Na₂O), and is indicated by the catalog). When using commercial elegance, ***** AT-40, AT-50, the snow tex 40 and 50, etc. are desirable.

[0012] A principal component is a silicon dioxide and the colloid silica may contain the alumina, the sodium aluminate, etc. as a little component. Moreover, the colloid silica may contain inorganic bases (a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a lithium hydroxide, ammonia, etc.) and organic bases (tetramethylammonium etc.) as a stabilizer.

[0013] Such colloid silica grain is usually charged in negative in an aqueous medium. Therefore, in this invention, in order to form the radical polymerization active spot in the front face of silica grain, a cation nature polymerization active species is used. It sticks to a cation nature polymerization active species in static electricity with the negative charge of the colloid silica grain front face used as a core, it carries out the hydrophobing of the silica grain front face, and offers the place of a polymerization.

[0014] The cation nature vinyl monomer which has a cation nature radical polymerization initiator, the cation nature vinyl monomer which has at least one ethylene nature unsaturation machine, and at least one ethylene nature unsaturation machine, and has surface activity ability as a cation nature polymerization active species can be illustrated. These active species are independent, or are combined two or more sorts and can be used.

[0015] As a cation nature radical initiator, 2 and 2'-azobis [- (2-imidazoline-2-****) 2 Propane] 2 hydrochloride] (Wako Pure Medicine Industry, tradename VA044), 2, and 2'-azobis (2-amidino propane) 2 hydrochloride] (Wako Pure Medicine Industry, tradename V50) etc. can be illustrated, for example. As a cation nature vinyl monomer, they are acrylic-acid (meta) 2-hydroxypropyl trimethylammoniumchloride (the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make, ***** QA) and ***** (meta) C 1-4, for example. Alkylamino C 2-3 The quarternary ammonium salt [(meta) ethyl-acrylate trimethylammonium chloride, ethyl-acrylate (meta) triethyl ammoniumchloride, ethyl-acrylate (meta) dimethylbenzyl ammonium chloride], etc. of alkyl ester etc. can be illustrated. A colloid silica grain front face is adsorbed and a cation nature vinyl monomer can be used for copolymerization with a vinyl monomer.

[0016] As a cation nature vinyl monomer which has surface activity ability, it is ***** (meta) C 1-4, for example. Alkylamino C 2-3 Quarternary-ammonium-salt [(meta) ethyl-acrylate dimethyl monochrome C5-20 alkylammonium chloride etc. N]-alkyl-N of alkyl ester, N-diaryl ethanolamine hydrochloride (Asahi Denka Kogyo K.K., SDX-236), etc. can be illustrated. The cation nature vinyl monomer which has surface activity ability can be used for copolymerization with a vinyl monomer like the aforementioned cation nature vinyl monomer.

[0017] the amount of the cation nature polymerization active species used -- a surface area, a modality, etc. of colloid silica -- responding -- it can choose -- for example, the vinyl-polymerization field 100 weight section -- receiving -- 0.1 - 20 weight section -- desirable -- 0.5 - 15 weight section -- it is 1 - 10 weight section grade still preferably the amount of the cation nature polymerization active species used to colloid silica grain -- a solid-content conversion -- it is -- the colloid silica grain 100 weight section -- receiving -- the cation nature polymerization active species 0.1 - 20 weight section -- desirable -- 0.5 - 15 weight section -- it is 1 - 10 weight section grade still preferably

[0018] The vinyl-polymerization field can be formed by the polymerization nature monomer of common use, and may be independent or a copolymer. The radical polymerization nature monomer which has at least one ethylene nature unsaturation machine, for example, an acrylic (meta) monomer, an aromatic

vinyl system monomer, a vinyl-ester system monomer, etc. are contained in the monomer which forms the vinyl-polymerization field. These monomers are independent, or are combined two or more sorts and can be used.

[0019] Acrylic-acid alkyl ester [methyl (meta) acrylate, (Meta) Ethyl (meta) acrylate and n- or i-propyl (meta) acrylate, 2-methyl-2-nitroglycerine propyl (meta) acrylate, n-, i-, s-, or t-butyl (meta) acrylate, n- or t-pentyl (meta) acrylate, 3-pentyl (meta) acrylate, 2 and 2-dimethyl butyl (meta) acrylate, n-hexyl (meta) acrylate, Cetyl (meta) acrylate, n-octyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, 4-methyl-2-propyl pentyl (meta) acrylate, Acrylic-acid (meta) C1-20 alkyl ester [, such as n-octadecyl (meta) acrylate,]], Cycloalkyl (meta) acrylate [cyclohexyl (meta) acrylate,], aralkyl (meta) acrylate [benzyl (meta) acrylate] etc., such as cyclopentyl (meta) acrylate, Polycyclic formula (meta) acrylate [2-isobornyl (meta) acrylate, 2-norbornyl methyl (meta) acrylate, 5-norbornene-2-ylmethyl (meta) acrylate,], such as 3-methyl-2-norbornyl methyl (meta) acrylate, Hydroxyl inclusion (meta) acrylic-esters [hydroxyethyl (meta) acrylate,], such as 2-hydroxy propyl (meta) acrylate, 2, and 3-dihydroxy propylmethyl-butyl (meta) methacrylate, An alkoxy group or phenoxy machine inclusion (meta) acrylic-esters [2-methoxy ethyl (meta) acrylate, 2-ethoxy ethyl (meta) acrylate, 2-methoxy methoxy ethyl (meta) acrylate, 3-methoxy butyl (meta) acrylate, ethyl carbitol (meta) acrylate,], such as phenoxy ethyl (meta) acrylate, and epoxy-group inclusion (meta) acrylic esters [glycidyl (meta) acrylate] etc. halogen inclusion (meta) acrylic-esters [-- 2, 2, and 2-truffe ***** ethyl (meta) acrylate -- 2, 2, and 2-truffe ***** ethyl ethyl (meta) acrylate, tetrafluoro propyl (meta) acrylate,], such as hexafluoro propyl (meta) acrylate, ***** fluoro pentyl (meta) acrylate, and heptadeca fluoro ***** (meta) acrylate, and acrylamides (meta) [-- for example An acrylamide, N-methyl (meta) acrylamide, an N-n-butyl (meta) acrylamide, (Meta) An N-i-propyl (meta) acrylamide, an N-t-butyl (meta) acrylamide, An N and N-dimethyl (meta) acrylamide and 2-(meta) acrylamide-isobutane sulfonic acid, Acrylamidepropyl trimethylammoniumchloride, (Meta) A diacetone (meta) acrylamide, acryloyl morpholine (meta),], such as N-methylol (meta) acrylamide, alkylamino alkyl (meta) acrylate [dimethyl aminoethyl (meta) acrylate] etc., Vinylcyanides [(meta) acrylonitrile etc. vinyl esters] an aromatic (vinyls [for example,], such as vinyl acetate) compound (for example, styrene --) p-***** styrene, t-butyl styrene, an alpha methyl styrene, styrene sulfonic-acid sodium, etc., A carboxyl group inclusion monomer or its salt [(meta) an acrylic acid, an itaconic acid, a maleic acid, a fumaric acid, or its salt], A sulfonic group inclusion monomer or its salt [vinyl sulfonic acid, vinyl sulfonic-acid sodium,], such as allyl-compound sulfonic-acid sodium and metallyl sulfonic-acid sodium, an unsaturation multiple-valued carboxylic-acid derivative (a maleic-acid dimethyl and a dibutyl maleate --) N-substitute maleimide, such as ester, such as a fumaric-acid diethyl, and N-phenyl maleimide etc., N-vinyl multiple-valued carboxylic-acid imide [N-vinyl ***** imide] etc., Dienes (for example, a butadiene, a cyclopentadiene, an isoprene) a heterocycle formula vinyl monomer (N-vinyl pyrrolidone and N-vinyl oxazolidone --) N-vinyl amides (N-vinyl formamide --), such as 1-vinyl imidazole and 4-vinylpyridine An N-vinyl-N-methyl formamide, N-vinyl acetamide, an N-vinyl-N-methyl acetamide, etc., Halogen inclusion vinyl monomers (vinyl chloride, kinky thread DIN chloride, etc.), vinyl alkyl ether, and olefins (for example, methyl vinyl ether etc.) (ethylene, a propylene, 1-butene, isobutene, etc.) can be illustrated. These vinyl monomers are independent, or are combined two or more sorts and can be used.

[0020] An acrylic (meta) monomer, an aromatic vinyl system monomer, a vinyl-ester system monomer, etc. are contained in a desirable vinyl monomer. Especially, an acrylic monomer is used in many cases at least (meta).

[0021] You may use a vinyl monomer together with the polyfunctional nature vinyl monomer which has two or more unsaturation machines. As a polyfunctional nature vinyl monomer, for example Divinylbenzene, 4, and 4'-isopropylidene ***** range (meta) acrylate, 1, 3-***** (meta) acrylate, 1, 4-cyclo hexylene dimethylene (meta) acrylate, Ethylene ***** (meta) acrylate, diethylene ***** (meta) acrylate, ***** (meta) acrylate, tetrapod ethylene ***** (meta) acrylate, ***** range (meta) acrylate, diisopropylidene ***** (meta) acrylate, ***** oxy-methane, ***** (meta) acrylate, allyl-compound (meta) acrylate,

Since it became timeout time, translation result display processing is stopped.

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

EXAMPLE

[Example] Although this invention is explained still in detail below based on a synthetic example, an example, and the example of a comparison, these examples do not limit this invention.

Colloid silica (product [made from Asahi Electrification], AT-50, 50 % of the weight [of solid contents], 20-30nm of mean particle diameters) 200g is put into synthetic example 1 churning equipment, a thermometer, a dropping funnel, and the 1000ml 4 ** opening flask made from glass equipped with the reflux cooling pipe, and it adds under a nitrogen draft, agitating 3.0g (NE-20, 80%, reactivity) of nonionic surface active agents. 2N-H₂ SO₄ After adjusting to pH 7.5-8, the solution (2.0g of a 2 and 2'-azobis amidino propane and 2 hydrochlorides and 100g of distilled water) was dropped for 30 minutes with the dropping funnel, agitating by 300rpm. Furthermore, 5g of the vinyl monomers of a methyl methacrylate (MMA) / acrylic-acid n-butyl (nBA) / methacrylic-acid (MAA) =49 / 50/1 (weight ratio) is dropped for 10 minutes, a temperature up is carried out to 70 degrees C after that, and it is left for 30 minutes. Then, 0.4g of ammonium persulfates was added and 95g of the vinyl monomers of MMA/n-BA/MAA=49 / 50/1 (weight ratio) was dropped for 4 hours. Reaction temperature was held at 70 degrees C, after the instillation end, it held at 70 more degrees C for 1 hour, and churning was continued. It cooled after this, and aqueous ammonia adjusted to pH 8.5 25%, and 402g of compound particle variance objects was obtained (98% of yield, 50 % of the weight of solid contents, 72nm of mean particle diameters).

[0049] In synthetic example 2 churning equipment, a thermometer, a dropping funnel, and the 1000ml 4 ** opening flask made from glass equipped with the reflux cooling pipe Colloid silica (product [made from Nissan Chemistry], ST-50, 50 % of the weight [of solid contents], 20-30nm of mean particle diameters) 200g is put in. It adds under a nitrogen draft, agitating 3.0g (the Kao Corp. make, 840S, 70 % of the weight of solid contents) of nonionic surface active agents. The solution (4.0g (the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make, ***** QA, 50 % of the weight of solid contents) of cation nature monomers and 100g of distilled water) was dropped for 30 minutes with the dropping funnel, agitating to 300rpm. Furthermore, 5g of the vinyl monomers of MMA/nBA/MAA=49 / 50/1 (weight ratio) was dropped for 10 minutes, the temperature up was carried out to 70 degrees C, 0.5g of potassium persulfate was added, and it was left for 30 minutes. Then, after adding 1.0g (the Kao Corp. make, ***** 20C, 25 % of the weight of solid contents) of anionic surface active agents, 95g of the vinyl monomers of MMA/nBA/MAA=49 / 50/1 (weight ratio) was dropped for 4 hours. Reaction temperature was held at 70 degrees C, and after the instillation end was held at 70 degrees C for 1 hour, and continued churning. It cooled after this, aqueous ammonia adjusted to pH 8.5 25%, and 401g (98% of yield, 50 % of the weight of solid contents, 65nm of mean particle diameters) of compound particle variance objects was obtained.

[0050] Colloid silica (product [made from Nissan Chemistry], ST-40, 40 % of the weight [of solid contents], 10-20nm of mean particle diameters) 250g is put into synthetic example 3 churning equipment, a thermometer, a dropping funnel, and the 1000ml 4 ** opening flask made from glass equipped with the reflux cooling pipe. Under a nitrogen draft, It adds, agitating 3.75g (the product made from Asahi Electrification, NE-20, 80 % of the weight of solid contents) of nonionic surface active

agents. The solution (3.0g (the product made from Asahi Electrification, SDX-236) of reactant cationic surface active agents and 50g of distilled water) was dropped for 30 minutes with the dropping funnel, agitating to 300rpm. Furthermore, 5g of the vinyl monomers of MMA/nBA/MAA=49 / 50/1 (weight ratio) was dropped for 10 minutes, the temperature up was carried out to 70 degrees C, 0.5g of potassium persulfate was added, and it agitated for 60 minutes. Then, after adding 1.0g (Kao Corp., ***** 20C, 25 % of the weight) of anionic surface active agents, 95g of the vinyl monomers of MMA/nBA/MAA=49 / 50/1 (weight ratio) was dropped over 4 hours. Temperature was held to 70%, and after the instillation end was held at 70 degrees C for 1 hour, and it continued churning for it. It cooled after this, aqueous ammonia adjusted to pH 8.5 25%, and 400g of compound particle variance objects was obtained (98% of yield, 50 % of the weight of solid contents, 58nm of mean particle diameters).

[0051] Colloid silica (product [made from Asahi Electrification], AT-50, 50 % of the weight [of solid contents], 20-30nm of mean particle diameters) 200g is put into synthetic example 4 churning equipment, a thermometer, a dropping funnel, and the 1000ml 4 ** opening flask made from glass equipped with the reflux cooling pipe, and it adds under a nitrogen draft, agitating 6.25g (the product made from Asahi Electrification, NE-20, 80 % of the weight, reactivity) of nonionic surface active agents. 2N-H₂SO₄ After adjusting to pH 7.5-8, the solution of 2.0g of 2 and 2-azobis (amidino propane) and 2 hydrochlorides and 100g of distilled water was dropped for 30 minutes with the funnel, agitating to 300rpm. Furthermore, 5g of the vinyl monomers of MMA/nBA/MAA=49 / 50/1 (weight ratio) was applied for 10 minutes, and they were dropped, and after that, the temperature up was carried out to 70 degrees C, and it was left for 60 minutes. Then, in addition, 95g of the vinyl monomers of MMA/nBA/MAA=49 / 50/1 (weight ratio) was dropped over 4 hours 0.4g of ammonium persulfates. The temperature under instillation was held at 70 degrees C, and after the instillation end was held at 70 more degrees C for 1 hour, and it continued churning for it. Then, it cooled, and aqueous ammonia adjusted to pH 8.5 25%, and the aquosity variance object (50 % of the weight of solid contents, 48nm of mean particle diameters) was obtained.

[0052] Colloid silica (product [made from Nissan Chemistry], ST-50, 50 % of the weight [of solid contents], 20-30nm of mean particle diameters) 200g is put into synthetic example 5 churning equipment, a thermometer, a dropping funnel, and the 1000ml 4 ** opening flask made from glass equipped with the reflux cooling pipe. Under a nitrogen draft, It adds, agitating 3.0g (the Kao Corp. make, emulgen 840S, 70 % of the weight of solid contents) of nonionic surface active agents. The solution of 1.2g (the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make, ***** QA, 50 % of the weight of solid contents) of cation nature monomers and 100g of distilled water was dropped for 30 minutes with the dropping funnel, agitating to 300rpm. Furthermore, 5g of the vinyl monomers of MMA/nBA/MAA=49 / 50/1 (weight ratio) was applied for 10 minutes, they were dropped, the temperature up was carried out to 70 degrees C, 0.5g of potassium persulfate was added, and it was left for 60 minutes. Then, after adding 1.0g (the Kao Corp. make, ***** 20C, 25 % of the weight of solid contents) of anionic surface active agents, 95g of the vinyl monomers of MMA/nBA/MAA=49 / 50/1 (weight ratio) was dropped over 4 hours. The temperature under instillation was held at 70 degrees C, and after the instillation end was held at 70 degrees C for 1 hour, and it continued churning for it. Then, it cooled, and aqueous ammonia adjusted to pH 8.5 25%, and 400g (98% of yield, 50 % of the weight of solid contents, 60nm of mean particle diameters) of aquosity variance objects was obtained.

[0053] Colloid silica (product [made from Nissan Chemistry], ST-40, 40 % of the weight [of solid contents], 10-20nm of mean particle diameters) 250g is put into synthetic example 6 churning equipment, a thermometer, a dropping funnel, and the 1000ml 4 ** opening flask made from glass equipped with the reflux cooling pipe. Under a nitrogen draft, It adds, agitating 6.25g (the product made from Asahi Electrification, NE-20, 80 % of the weight of solid contents) of nonionic surface active agents. The solution of 1.2g (the product made from Asahi Electrification, SDX236) of reactant cationic surface active agents and 50g of distilled water was dropped for 30 minutes with the dropping funnel, agitating to 300rpm. Furthermore, 5g of the vinyl monomers of MMA/nBA/MAA=49 / 50/1 (weight ratio) was dropped for 10 minutes, the temperature up was carried out to 70 degrees C, 0.5g of

ammonium persulfates was added, and it agitated for 60 minutes. Then, after adding 1.0g (the Kao Corp. make, ***** 20C, 25 % of the weight of solid contents) of anionic surface active agents, 95g of the vinyl monomers of MMA/nBA/MAA=49 / 50/1 (weight ratio) was dropped over 4 hours. The temperature under instillation was held at 70 degrees C, after it held after the instillation end at 70 degrees C for 1 hour and it continued churning, it cooled, and 25%, it is aqueous ammonia, was adjusted to pH 8.5, and obtained 400g (98% of yield, 50 % of the weight of solid contents, 49nm of mean particle diameters) of aquosity variance objects.

[0054] The aquosity variance object was obtained like the above-mentioned synthetic example using the component shown in seven to synthetic example 12 table 1.

[0055] Colloid silica (product [made from Nissan Chemistry], ST-40, 40 % of the weight, 10-20nm of mean particle diameters) 250g, 20g (the Kao Corp. make, ***** 20C, 25 % of the weight of solid contents) of anionic surface active agents, and 135g of distilled water are put into the 1000ml 4 ** opening flask equipped with example of comparison synthesis 1 churning equipment, the thermometer, the reflux cooling pipe, and the dropping funnel, and it is 2N-H₂ SO₄. It adjusts to pH 7.5 and agitates. The bottom of a nitrogen draft, and after carrying out a temperature up to 60 degrees C, 3-methacryloyl-oxypropyl-trimethoxysilane 10g was added, and it agitated for 4 hours. Then, 0.5g of ammonium persulfates and 0.2g of sodium bisulfites were added, and 100g of the vinyl monomers of MMA/nBA/MAA=49 / 50/1 (weight ratio) was further dropped for 4 hours. The reaction temperature under instillation was held at 65 degrees C, and after the instillation end continued churning for 1 hour. It cooled after that, and aqueous ammonia adjusted to pH 8.5 25%, and 500g (98% of yield, 40 % of the weight of solid contents, 41nm of mean particle diameters) of compound particle variance objects was obtained.

[0056] Colloid silica (product [made from Asahi Electrification], AT-50, 50 % of the weight [of solid contents], 20-30nm of mean particle diameters) 300g is put into example of comparison synthesis 2 churning equipment, a thermometer, a dropping funnel, and the 1000ml 4 ** opening flask made from glass equipped with the reflux cooling pipe. 2N-H₂ SO₄ After adjusting to pH 8.5 and adding 20g (the Kao Corp. make, ***** 20C, 25 % of the weight of solid contents) of anionic surface active agents, and 100g of distilled water, a temperature up is carried out to 70 degrees C. 0.5g of potassium persulfate was added under the nitrogen draft, 100g of the vinyl monomers of MMA/nBA/MAA=49 / 50/1 (weight ratio) was dropped for 4 hours, it held at 70 degrees C after that for 1 hour, and churning was continued. Then, it cooled, and aqueous ammonia adjusted to pH 8.5 25%, and 509g (98% of yield, 50 % of the weight of solid contents, 59nm of mean particle diameters) of aquosity variance objects was obtained.

[0057] It adds, respectively in example of comparison synthesis 3 churning equipment, a thermometer, a dropping funnel, and the 1000ml 4 ** opening flask made from glass equipped with the reflux cooling pipe, and 12g [of anionic surface active agents] (Kao Corp. make, ***** 20C, 25 % of the weight of solid contents) and colloidal silica (product [made from Nissan Chemistry], snow tex 30, 30 % of the weight of solid contents) 333g and 65g of distilled water are agitated in them. The bottom of a nitrogen draft, and after carrying out a temperature up to 60 degrees C, 0.5g of ammonium persulfates and 0.2g of sodium bisulfites were added, and 100g of the vinyl monomers of MMA/nBA/MAA/gamma-methacryloyl-oxypropyl-trimethoxysilane =49/49.5/1 / 0.5 (weight ratio) was dropped over 3 hours. The reaction temperature under instillation was held in 60-70 degrees C, and after the instillation end continued churning at this temperature for 2 hours. It cooled after that, and aqueous ammonia adjusted to pH 8.5 25%, and 508g (39 % of the weight of solid contents, 76nm of mean particle diameters) of compound particle variance objects was obtained.

[0058] It analyzed by the transmission electron microscope about the aquosity dispersing element of the examples 1, 2, 4, 5, and 6 of [rate of composite-particle, polymer grain, and colloidal silica grain] synthesis, and the example 3 of comparison synthesis. First, the aquosity dispersing element of a sample was diluted with distilled water 10 times, and on mesh Cu200A which stretched the carbon layer for the diluent, the spatula was used, and it little-carried very much, and dried. The xeransis layer was observed by the transmission electron microscope TEM (the product made from the JEOL *****, JEM1220). On condition that acceleration voltage 100kv and the scale factor 20,000, about 200 pieces were

observed about one sample, and the number rate of a core-shell type composite particle / polymer independent grain / colloid silica grain was computed. In addition, in the aqueosity dispersing element obtained in the example 3 of comparison synthesis, the number rates of a core-shell type composite particle / polymer independent grain / colloid silica grain were 12 / 25/63.

[0059]

[Table 1]

表1

合成例	コロイド状シリカ量 (粒子径nm)	界面活性剤 (重量部)	モノマー組成 (重量部)	カチオン性シリカの種類	コアシェル/ポリマー/シリカ (個数割合)
1	AT-50 100重量部 20~30nm	NE-20 2.4	50 49 1 nBA/MMA/MAA 100	カチオン開始剤	98/0/2
2	ST-50 100重量部 20~30nm	840S 2.1	50 49 1 nBA/MMA/MAA 100	カチオンモノマー	96/1/3
3	ST-40 100重量部 10~15nm	NE-20 3	50 49 1 nBA/MMA/MAA 100	反応性 カチオン界面活性剤	-
4	AT-50 100重量部 20~30nm	NE-20 5	50 49 1 nBA/MMA/MAA 100	カチオン開始剤	63/35/2
5	ST-50 100重量部 20~30nm	840S 2.1	50 49 1 nBA/MMA/MAA 100	カチオンモノマー	72/0/28
6	ST-40 100重量部 10~15nm	NE-20 5	50 49 1 nBA/MMA/MAA 100	反応性 カチオン界面活性剤	57/21/22
7	AT-50 150重量部 20~30nm	NE-20 3.5	50 49 1 nBA/MMA/MAA 100	カチオン開始剤	-
8	AT-50 300重量部 20~30nm	NE-20 6	50 49 1 nBA/MMA/MAA 100	カチオン開始剤	-
9	AT-50 500重量部 20~30nm	NE-20 8	50 49 1 nBA/MMA/MAA 100	カチオンモノマー	-
10	スノーテックス YL 300重量部 50~80nm	NE-20 1	50 49 1 nBA/MMA/MAA 100	カチオンモノマー	-
11	スノーテックス YL 500重量部 50~80nm	NE-20 1.5	50 49 1 nBA/MMA/MAA 100	カチオンモノマー	-
12	ST-50 100重量部 20~30nm	NE-20 2.1	50 49 1 nBA/MMA/MAA 100	カチオンモノマー	52/8/40

It is the aqueosity dispersing element which the dispersing element of the synthetic examples 1 and 2 does not almost have polymer independent grain and colloid silica grain, and consisted of this by the core-shell type composite particle. The aqueosity dispersing element of the synthetic example 4 consists of about 35 % of the weight of polymer independent grain, and about 65 % of the weight of the composite particles of core-shell structure. The aqueosity dispersing element of the synthetic example 5 consists of about 30 % of the weight of silica grain, and about 65 % of the weight of the composite

particles of core-shell structure. The aquosity dispersing element of the synthetic example 6 consists of a 3 component system of a core-shell structure composite particle / polymer independent grain / silica grain. Although a part of composite particle of core-shell structure accepts, most of the aquosity dispersing element of the example 1 of comparison synthesis are polymer independent grain and silica grain.

[0060] While the aquosity dispersing element of the examples 2, 3, and 6 of [shelf-life] synthesis and the example 1 of comparison synthesis is saved for three months in ordinary temperature, it will be saved at the temperature of 50 degrees C for ten days, and it is promotion shelf-life *****. A result is shown in Table 2.

[0061]

[Table 2]

表2

	室温3ヵ月	50℃×10日間
合成例2	異常なし	異常なし
合成例3	異常なし	異常なし
合成例6	異常なし	異常なし
比較合成例1	やや増粘	著しい増粘

Also in the store stability in a room temperature, and the 50-degree C accelerated test, the aquosity dispersing element of the synthetic examples 2, 3, and 6 does not have change of **** and an appearance, and showed the good shelf life. On the other hand, in the example of comparison synthesis, probably because it was based on the silanol compound of disengagement, the **** inclination accepted and remarkable **** accepted especially at the 50-degree C accelerated test.

[0062] To the beaker made from steel of 1500ml of [coating constituent] examples, 10.8g of distilled water, 5.0g (the product made from Asahi Electrification, 420 or 20 % of the weight of UHs) of thickeners, 4.0g (the Kao Corp. make, ***** EP) of dispersants, 1.0g (the Kao Corp. make, emulgen L-40) of wetting agents, and a surface-control agent (***** 8034), adding 0.8g and agitating by 1000rpm 80g (the Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make, JR-603) of titanium oxide is added gradually, and it agitates by rotational frequency 3000rpm for 15 minutes using a day spar. Then, 200g (emulsion) of the aquosity dispersing elements of the synthetic example 1 was gradually added by rotational frequency 1000rpm, 60g of distilled water was added further, and churning was performed for 5 minutes. Next, 12g (the product made from Consonance, *****, butyl carbitol acetate) of film formation assistants was added, churning was continued for 5 minutes to the pan, and white coating was obtained.

[0063] It changed to 200g of the aquosity dispersing elements of the example 1 of comparison example 1 synthesis, and white coating was obtained using emulsion (G-25, 50 % of the weight, product made from Mizutani paint) 200g. namely, the beaker made from 500ml still -- 10.8g of distilled water, 5.0g (20 % of the weight, UH-420) of thickeners, 4.0g (***** EP) of dispersants, 1.0g (emulgen L40) of wetting agents, and a surface-control agent -- 80g (JR-603) of titanium oxide is added gradually, adding 0.8g (***** 8034) and agitating by 1000rpm by the dace spar After setting a rotational frequency to 3000rpm, churning was continued for 15 minutes. After setting a rotational frequency to 1000rpm after that, emulsion (G-25, 50 % of the weight, product made from Mizutani paint) 200g is added.

Furthermore colloid silica 150g (***** AT-50) was added, 60g of water and 12g (*****) of film formation assistants were added further, it carried out for churning 10 minutes, and white coating was obtained.

[0064] It changed to 200g of the aquosity dispersing elements of the example 1 of comparison example 2 synthesis, and white coating was obtained using emulsion (G-25, 50 % of the weight, product made from Mizutani paint) 50g, and colloidal silica (***** AT-50) 150g. namely, the beaker made from

500ml still -- 10.8g of distilled water, 5.0g (20 % of the weight, UH-420) of thickeners, 4.0g (***** EP) of dispersants, 1.0g (emulgen L40) of wetting agents, and a surface-control agent -- 80g (JR-603) of titanium oxide is added gradually, adding 0.8g (***** 8034) and agitating by 1000rpm by the dace spar After setting a rotational frequency to 3000rpm, churning was continued for 15 minutes. emulsion (G-25, 50 % of the weight, product made from Mizutani paint) after setting rotational frequency to 1000rpm after that 50g -- colloidal silica (***** AT-50) 150g is added further Furthermore 60g of water and 12g (***** of film formation assistants were added, it carried out for churning 10 minutes, and white coating was obtained.

[0065] With composition of coating of the above-mentioned example and the example of a comparison, composition of coating of other examples and the example of a comparison is shown in Table 3.

[0066] About coating of an example and the example of a comparison, the sample was produced as follows. The water 15 section is added to the coating 100 section obtained in the example and the example of a comparison, and it is 200g of coverages/, and m2 after sample adjustment and to a 70x150m slate plate. It painted with the spray gun so that it might become, and it was left for seven days in ordinary temperature, and the paint film was formed. The examination panel for stain resistances made from L character type stainless steel was painted with the spray gun like the above, and was produced by leaving it between seven days of ordinary temperature. In addition, the L character type panel made from stainless steel is constituted to the ground by the perpendicular plate (width-of-face [of 20cm] x height of 30cm), and the inclination plate (the width-of-face [of 20cm] x length of 70cm) prolonged from the upper-limit section of this plate to the slanting upper part at the angle of 120 degrees, and the edge of an inclination plate can be supported.

[0067] And when it was made the following business and ~~a paint film plasticity, resistance, alkali resistance, ****-proof, frost-damage-proof nature, accelerated-weathering nature~~, a direct weathering test, and resistance to contamination were evaluated, the result shown in Table 3 was obtained.

[0068] [A test method and the evaluation technique]

(1) 100g of shelf-life coating was paid to the 200ml container, it stored for ten days all over 50-degree C hot-air-drying kiln, the status of coating was observed visually, and the following criteria estimated.

(2) Applied on the glass plate with the paint film plasticity doctor blade (four mills), it was made to dry at a room temperature, the paint film was observed under the microscope, and the following criteria estimated.

(3) The Scotch tape peel test was performed by adhesion cross-cut 2mm width of face, and the case where all of 100/100 and the squares exfoliated the case where the squares do not exfoliate at all was displayed as 0/100.

(4) It was immersed for 20 days to waterproof underwater one, the status of a paint film was observed by viewing, and the following criteria estimated.

(5) It was immersed in NaOH aqueous solution for seven days 30% of alkali resistance, the status of a paint film was observed by viewing, and the following criteria estimated.

[0069] (6) The freezing test of 50 cycles which make it at -20 degrees C for 16 hours, and make 8 hours 1 cycle at 20 degrees C was presented with the test panel which was under frost-damage-proof nature city water, the status of a paint film was observed from viewing, and the following criteria estimated.

(7) The appearance of film 18 months after a roof exposure test (gloss, a crack, stain) was observed, and the following criteria estimated.

[0070] (8) ~~It painted to the stainless steel plate shown in the stain-resistance view~~, and observed visually by stain of a ramp and a vertical section six months after, and the following criteria estimated.

(Criterion)

O There is no change of :paint film, there is almost no change of a fitness O:paint film remarkably, change of a fitness **:paint film is small, change of a level **:paint film which is satisfactory practically is a little large, change of the level x:paint film which a problem produces a little practically is large, and it is [0071]. [lacking in practicality]

[Table 3]

表3

		実 施 例						比 較 例				
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
配	エマルジョン(固形分)	合成例1 100	合成例8 100	合成例9 100	合成例5 50 合成例1 50	合成例5 100	合成例12 100	G-25 100	G-25 25	比較 合成例1 100	比較 合成例2 100	比較 合成例3 100
	ジョイ状シリカ(AT-50)								75			
	酸化タン(JR-603)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	蒸留水	70.8	70.8	70.8	70.8	70.8	70.8	70.8	70.8	70.8	70.8	70.8
	増粘剤(UB-420)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	分散剤(チーMP)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	湿潤剤(エタール-40)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	消泡剤(ノカ8034)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	エチレングリコール	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	遮光剤(ベキセル)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
合	60° 光沢	83	77	72	62	21	5	78	5	4	5	77
	貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	▲	▲	▲
	塗膜形成性	◎	○	△	○	○	○	◎	x	○	▲	▲
	付着性	100/100	100/100	95/100	100/100	100/100	100/100	100/100	72/100	100/100	63/100	55/100
	耐水性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	○	▲	△
	耐アルカリ性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	○	○	○
	耐凍害性	○	○	△	○	○	○	○	△	○	x	x
	屋外バクロ性	○	◎	◎	◎	◎	○	△	△	-	△	△
	汚染性	○	◎	◎	◎	◎	○	▲	○	○	○	○
	耐燃性	▲	△	○	-	-	-	x	△	-	-	▲

As shown in Table 3, in coating of examples 1-6, the 1-2 rank grade improvement of resistance to contamination, a direct weathering test (weatherproof), the durability, etc. is carried out compared with the example 1 of a comparison. Moreover, in the example 2, a paint film plasticity, the product made from adhesion, resistance, etc. can be improved, and the well-balanced paint film physical properties are shown so that clearly from the contrast with an example 2 and the example 2 of a comparison. Furthermore, the gloss of a paint film can be adjusted in the large domain by using the emulsion containing a colloid silica. Furthermore, fire retardancy can be given in the examples 2 and 3 using the high emulsion (synthetic examples 8 and 9) of the content of a colloid silica, without adding a flame retarder.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-209622

(43)公開日 平成11年(1999) 8月3日

(51)Int.Cl.⁴
C 0 8 L 83/10
B 0 1 J 13/00
// C 0 1 B 33/149

識別記号

F I
C 0 8 L 83/10
B 0 1 J 13/00
C 0 1 B 33/149

B

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平10-14477

(22)出願日 平成10年(1998) 1月27日

(71)出願人 000193405

水谷ペイント株式会社

大阪府大阪市淀川区西三国4丁目3番90号

(72)発明者 桜井 隆宏

大阪市淀川区西三国4丁目3-90 水谷ペ
イント株式会社内

(72)発明者 村田 浩司

大阪市淀川区西三国4丁目3-90 水谷ペ
イント株式会社内

(72)発明者 水谷 勉

大阪市淀川区西三国4丁目3-90 水谷ペ
イント株式会社内

(74)代理人 弁理士 飯田 充生

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水性分散体およびその製造方法並びに塗料組成物

(57)【要約】

【課題】 シラン化合物を用いることなく、分散安定性、貯蔵安定性が高く、固形分濃度が高くても成膜性の高い水性分散体を得る。

【解決手段】 水性媒体中、(1)ノニオン界面活性剤の存在下、(2)コロイド状シリカ粒子表面に、(3)カチオン性ラジカル重合開始剤、カチオン性ビニル単量体、界面活性能を有するカチオン性ビニル単量体などのラジカル重合活性種を吸着させ、(4)ビニル単量体を重合することによりコア/シェル構造の複合粒子を含む水性分散体を製造する。反応条件を調整することにより、複合粒子/ポリマー単独粒子/コロイド状シリカ粒子の生成割合、ひいては塗膜の光沢をコントロール可能である。前記水性分散体は塗料組成物として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カチオン性重合活性種の残基を介して、コロイド状シリカ粒子表面にビニル重合体が結合した粒子が、水性媒体中に分散している水性分散体。

【請求項2】 カチオン性重合活性種が、カチオン性ラジカル重合開始剤、カチオン性ビニル単量体、および界面活性性能を有するカチオン性ビニル単量体から選択された少なくとも一種である請求項1記載の水性分散体。

【請求項3】 粒子の80重量%以上がコロイド状シリカをコアとし、ビニル重合体をシェルとするコア/シェル構造の球状複合粒子である請求項1記載の水性分散体。

【請求項4】 ビニル重合体が、(メタ)アクリル系単量体、芳香族ビニル系単量体、ビニルエステル系単量体から選択された少なくとも一種の重合体である請求項1記載の水性分散体。

【請求項5】 ビニル重合体100重量部に対して、コロイド状シリカ粒子3〜500重量部、カチオン性重合活性種0.1〜20重量部である請求項1記載の水性分散体。

【請求項6】 粒子の平均粒子径が10nm〜1μmである請求項1記載の水性分散体。

【請求項7】 水性媒体中、(1)ノニオン界面活性剤の存在下、(2)コロイド状シリカ粒子表面に、(3)カチオン性ラジカル重合開始剤、カチオン性ビニル単量体、および界面活性性能を有するカチオン性ビニル単量体から選択された少なくとも1つのラジカル重合活性種を吸着させ、(4)ビニル単量体を重合する水性分散体の製造方法。

【請求項8】 ノニオン性界面活性剤が少なくとも1つのエチレン性不飽和基を有する請求項7記載の水性分散体の製造方法。

【請求項9】 (4)ビニル重合体100重量部に対して、(1)ノニオン界面活性剤0.1〜20重量部、(2)コロイド状シリカ粒子3〜500重量部、(3)カチオン性重合活性種0.1〜20重量部を用いる請求項7記載の水性分散体の製造方法。

【請求項10】 (1a)臨界ミセル濃度以下のノニオン界面活性剤の存在下、(1b)臨界ミセル濃度を越えるノニオン界面活性剤の存在下、又は(1c)臨界ミセル濃度を越えるノニオン界面活性剤の存在下であって、しかも(3)ラジカル重合活性種を(2)コロイド状シリカ粒子1個に当たり平均5分子以下の割合で用いて、ビニル単量体を重合する請求項7記載の水性分散体の製造方法。

【請求項11】 請求項1記載の水性分散体で構成されている塗料組成物。

【請求項12】 複合粒子とコロイド状シリカ粒子との割合が、固形分換算で、前者/後者=100/0〜50/50(重量比)である水性分散体で構成されている請求項11記載の塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、コロイド状シリカをコアとし有機重合体をシェルとする複合粒子で構成された水性分散体およびその製造方法、並びに前記水性分散体で構成され、被膜形成性、耐汚染性が高く、かつ光沢、機械的特性などをコントロール可能な塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】コロイド状シリカは、硬度、機械的強度、帯電防止性、耐薬品性、耐候性に優れ、有機ポリマーは、柔軟性、密着性などに優れており、両者を複合化した有機・無機複合水性組成物が知られている。例えば、酢酸ビニルエマルジョン、アクリル系エマルジョンと、コロイド状シリカ、水硬化性結合剤などの混合物を主成分とする水性被覆材が知られている。しかし、これらの水性被覆剤では、有機ポリマーと無機物との結合力が小さく、長期間に亘る耐久性、被膜形成性、耐水性などが十分でない。また、前記コロイド状シリカと有機ポリマーとのブレンド系をバインダーとする塗料組成物では、コロイド状シリカの量を多くすると被膜形成性が低下し、コロイド状シリカによる汚染性と被膜形成性とを高いレベルでのバランスよく両立させることが困難である。さらに、塗膜の光沢を調整する際、シリカ、炭酸カルシウムなどのツヤ消し剤を使用すると、耐水性、耐候性、機械物性がツヤ消し剤の増量に伴って低下する。

【0003】無機物としてのコロイド状シリカと有機ポリマーとを化学結合させるため、特開昭59-71316号公報、特開昭63-37168号公報には、シラン系モノマー及びコロイド状シリカを共重合して得られる水性樹脂分散体が開示されている。この分散体では、コロイド状シリカとシラン系モノマーとの間で化学結合が形成されるので、無機物と有機ポリマーとの相溶性や親和性が良好で、耐水性、耐アルカリ性、耐汚染性に優れている。しかし、得られた水性分散体や塗料の安定性が低く、塗膜が不均一性であるため、塗膜の収縮、凝集力が強く、塗膜にクラックが発生する場合があります、耐久性に難点がある。

【0004】特開平9-194208号公報には、コロイド状シリカとオルガノアルコキシシランとをカップリングさせた後、ビニルモノマーを重合し、コア/シェル状複合粒子の水性分散体を製造することが提案されている。しかし、塗膜として良好な強度が発現する50nm以下のコロイド状シリカを使用した場合、固形分40重量%以上の水性分散体を得ることが困難であり、高固形分では粘度が著しく増加するとともに、成膜性が劣る。また、安定したコア/シェル状複合粒子を得るには、メタクリロイル基を有する特殊なシラン化合物を多く使用する必要があり、コスト的に不利である。さらには、全反応時間が10時間以上となり、塗料用の水性分散体や

バインダーを工業的に有利に製造することができない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、分散安定性、貯蔵安定性が高く、固形分濃度が高くても成膜性の高い水性分散体およびその製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、特殊なシラン化合物を用いることなく、経済的に有利に優れた特性を有する水性分散体およびその製造方法を提供することにある。本発明の別の目的は、コロイド状シリカをコアと有機ポリマーをシェルとするコア/シェル状複合粒子を主成分とする水性分散体およびその製造方法を提供することにある。本発明のさらに別の目的は、ポリマー単独粒子の生成量、コロイド状シリカ粒子の表面被覆度をコントロール可能な水性分散体の製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、被膜形成性と耐汚染性および耐候性とを高いレベルに維持でき、耐久性の高い塗膜を形成できる塗料組成物を提供することにある。本発明のさらに別の目的は、ツヤ消し剤を使用することなく、塗膜の光沢を調整できる塗料組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、水性媒体中でコロイド状シリカ粒子が負に帯電することに着目して鋭意検討の結果、水性媒体中、本発明の前記課題は、コロイド状シリカ粒子表面に、カチオン性ラジカル重合活性種を均一に吸着させて、ビニル単量体を重合すると、シリカ粒子とビニル重合体が有効に結合し、分散安定性、成膜性の高い水性分散体が得られることを見だし、本発明を完成した。すなわち、本発明の水性分散体では、カチオン性重合活性種の残基を介して、コロイド状シリカ粒子表面にビニル重合体が結合した複合粒子が、水性媒体中に分散している。前記カチオン性重合活性種としては、カチオン性ラジカル重合開始剤、カチオン性ビニル単量体、界面活性能を有するカチオン性ビニル単量体などが利用でき、ビニル重合体は、(メタ)アクリル系単量体、芳香族ビニル系単量体、ビニルエステル系単量体などで形成できる。このような水性分散体において、前記複合粒子の平均粒子径は10nm~1μm程度である。

【0007】前記水性分散体は、水性媒体中、(1)ノニオン界面活性剤の存在下、(2)コロイド状シリカ粒子表面に、(3)カチオン性ラジカル重合開始剤、カチオン性ビニル単量体、および界面活性能を有するカチオン性ビニル単量体から選択された少なくとも1つのラジカル重合活性種を吸着させ、(4)ビニル単量体を重合することにより製造できる。本発明は、前記水性分散体を含む塗料組成物も開示する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の水性分散体を構成する複合粒子は、コロイド状シリカ粒子と、このシリカ粒子表

面に結合したカチオン性重合活性種と、このカチオン性重合活性種の残基を介して、前記シリカ粒子表面に結合したビニル重合体とで構成され、水性媒体中に分散している。複合粒子において、コロイド状シリカ粒子はコアを構成し、ビニル重合体はシェルを構成している。このような水性分散体は、通常、分散剤(特にノニオン界面活性剤)を含有していてもよい。

【0009】コロイド状シリカ粒子(コロイダルシリカ)としては、平均粒径5nm~1μm、好ましくは10~100nm程度の無水珪酸の微粒子のコロイド(膠質)が使用でき、コロイダルシリカについては、特開昭53-112732号公報、特公昭57-9051号公報、同57-51653号公報などを参照できる。

【0010】コロイド状シリカはゾルゲル法で調製して使用することもでき、市販品を利用することもできる。コロイド状シリカをゾルゲル法で調製する場合には、Werner Stober et al; J. Colloid and Interface Sci., 26, 62-69 (1968)、Rickey D. Badley et al; Langmuir 6, 792-801 (1990)、色材協会誌, 61 [9] 488-493 (1988)などを参照できる。

【0011】コロイド状シリカの市販品は、日産化学(株)から、スノーテックス-XL(平均粒径40~60nm)、スノーテックス-YL(平均粒径50~80nm)、スノーテックス-ZL(平均粒径70~100nm)、PST-2(平均粒径21nm)、スノーテックス20(平均粒径10~20nm、SiO₂/Na₂O>57)、スノーテックス30(平均粒径10~20nm、SiO₂/Na₂O>50)、スノーテックスC(平均粒径10~20nm、SiO₂/Na₂O>100)、スノーテックスO(平均粒径10~20nm、SiO₂/Na₂O>500)、スノーテックス50(平均粒径20~30nm)などとして入手でき、旭電化(株)から、アデライトAT-40(平均粒径10~20nm、固形分40重量%)、アデライトAT-50(平均粒径20~30nm、固形分50重量%)などとして入手できる(なお、SiO₂/Na₂Oは、二酸化ケイ素と水酸化ナトリウム(Na₂Oに換算)の含有重量比を示し、カタログに記載されている)。市販品を利用する場合、アデライトAT-40、AT-50、スノーテックス40、50などが好ましい。

【0012】コロイド状シリカは、主成分が二酸化ケイ素であり、少量成分として、アルミナ、アルミン酸ナトリウムなどを含んでいてもよい。また、コロイド状シリカは、安定剤として無機塩基(水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニアなど)や有機塩基(テトラメチルアンモニウムなど)を含んでいてもよい。

【0013】このようなコロイド状シリカ粒子は、通常、水性媒体中で負に帯電している。そのため、本発明では、シリカ粒子の表面にラジカル重合活性点を形成す

るため、カチオン性重合活性種を用いる。カチオン性重合活性種はコアとなるコロイド状シリカ粒子表面の負電荷と静電的に吸着し、シリカ粒子表面を疎水化し、重合の場を提供する。

【0014】カチオン性重合活性種としては、カチオン性ラジカル重合開始剤、少なくとも1つのエチレン性不飽和基を有するカチオン性ビニル単量体、および少なくとも1つのエチレン性不飽和基を有し、かつ界面活性性能を有するカチオン性ビニル単量体などが例示できる。これらの活性種は単独で又は二種以上組合わせて使用でき

る。

【0015】カチオン性ラジカル開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩〔(和光純薬工業(株), 商品名VA044)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩〕〔(和光純薬工業(株), 商品名V50)などが例示できる。カチオン性ビニル単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド(日本油脂(株)製、ブレンマーQA)、(メタ)アクリル酸ジC₁₋₄アルキルアミノC₂₋₃アルキルエステルの第4級アンモニウム塩〔(メタ)アクリル酸エチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリル酸エチルトリエチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリル酸エチルジメチルベンジルアンモニウムクロライドなど〕などが例示できる。カチオン性ビニル単量体は、コロイド状シリカ粒子表面に吸着され、ビニル単量体との共重合に利用できる。

【0016】界面活性性能を有するカチオン性ビニル単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸ジC₁₋₄アルキルアミノC₂₋₃アルキルエステルの第4級アンモニウム塩〔(メタ)アクリル酸エチルジメチルモノC₅₋₂₀アルキルアンモニウムクロライドなど〕、N-アルキル-N, N-ジアリルエタノールアミン塩酸塩(旭電化工業(株), SDX-236)などが例示できる。界面活性性能を有するカチオン性ビニル単量体は、前記カチオン性ビニル単量体と同様に、ビニル単量体との共重合に利用できる。

【0017】カチオン性重合活性種の使用量は、コロイド状シリカの表面積や種類などに応じて選択でき、例えば、ビニル重合体100重量部に対して、0.1~20重量部、好ましくは0.5~15重量部、さらに好ましくは1~10重量部程度である。コロイド状シリカ粒子に対するカチオン性重合活性種の使用量は、固形分換算で、コロイド状シリカ粒子100重量部に対して、カチオン性重合活性種0.1~20重量部、好ましくは0.5~15重量部、さらに好ましくは1~10重量部程度である。

【0018】ビニル重合体は、慣用の重合性単量体で形成でき、単独又は共重合体であってもよい。ビニル重合

体を形成する単量体には、少なくとも1つのエチレン性不飽和基を有するラジカル重合性単量体、例えば、(メタ)アクリル系単量体、芳香族ビニル系単量体、ビニルエステル系単量体などが含まれる。これらの単量体は単独で又は二種以上組合わせて使用できる。

【0019】(メタ)アクリル酸アルキルエステル類〔メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-又はi-プロピル(メタ)アクリレート、2-メチル-2-ニトロプロピル(メタ)アクリレート、n-, i-, s-又はt-ブチル(メタ)アクリレート、n-又はt-ペンチル(メタ)アクリレート、3-ペンチル(メタ)アクリレート、2, 2-ジメチルブチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、4-メチル-2-プロピルペンチル(メタ)アクリレート、n-オクタデシル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸C₁₋₂₀アルキルエステル類〕、シクロアルキル(メタ)アクリレート〔シクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロペンチル(メタ)アクリレートなど〕、アラキル(メタ)アクリレート〔ベンジル(メタ)アクリレートなど〕、多環式(メタ)アクリレート〔2-イソボルニル(メタ)アクリレート、2-ノルボルニルメチル(メタ)アクリレート、5-ノルボルネン-2-イル-メチル(メタ)アクリレート、3-メチル-2-ノルボルニルメチル(メタ)アクリレートなど〕、ヒドロキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル類〔ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2, 3-ジヒドロキシプロピルメチル-ブチル(メタ)メタクリレートなど〕、アルコキシ基又はフェノキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル類〔2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシメトキシエチル(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレートなど〕、エポキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル類〔グリシジル(メタ)アクリレートなど〕、ハロゲン含有(メタ)アクリル酸エステル類〔2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルエチル(メタ)アクリレート、テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、ヘキサフルオロプロピル(メタ)アクリレート、オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、ヘプタデカフルオロデシル(メタ)アクリレートなど〕、(メタ)アクリルアミド類〔例えば、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-n-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-i-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-t-ブチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルア

ミド、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパ
ンスルホン酸、(メタ)アクリルアミドプロピトリメ
チルアンモニウムクロライド、ジアセトン(メタ)ア
クリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、N-メ
チロール(メタ)アクリルアミドなど]、アルキルアミ
ノアルキル(メタ)アクリレート[ジメチルアミノエチ
ル(メタ)アクリレートなど]、シアン化ビニル類
[(メタ)アクリロニトリルなど]、ビニルエステル類
(例えば、酢酸ビニルなど)、芳香族ビニル化合物(例
えば、スチレン、p-クロロスチレン、m-ブチルスチ
レン、 α -メチルスチレン、スチレンスルホン酸ナトリ
ウムなど)、カルボキシル基含有単量体又はその塩
[(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマ
ル酸又はその塩など]、スルホン酸基含有単量体又はそ
の塩[ビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウ
ム、アリルスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸
ナトリウムなど]、不飽和多価カルボン酸誘導体(マレ
イン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチ
ルなどのエステル類、N-フェニルマレイミドなどのN-
置換マレイミドなど)、N-ビニル多価カルボン酸イ
ミド[N-ビニルサクシンイミドなど]、ジエン類(例
えば、ブタジエン、シクロペンタジエン、イソプレ
ン)、複素環式ビニル単量体(N-ビニルピロリドン、
N-ビニルオキサゾリドン、1-ビニルイミダゾール、
4-ビニルピリジンなど)、N-ビニルアミド類(N-
ビニルホルムアミド、N-ビニル-N-メチルホルムア
ミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-N-メチ
ルアセトアミドなど)、ハロゲン含有ビニル単量体(ビ
ニルクロライド、ビリデノクロライドなど)、ビニルア
ルキルエーテル類(例えば、メチルビニルエーテルな
ど)、オレフィン類(エチレン、プロピレン、1-ブテ
ン、イソブテンなど)などが例示できる。これらのビ
ニル単量体は単独で又は二種以上組合わせて使用できる。

【0020】好ましいビニル単量体には、(メタ)ア
クリル系単量体、芳香族ビニル系単量体、ビニルエステ
ル系単量体などが含まれる。特に、少なくとも(メタ)ア
クリル系単量体を用いる場合が多い。

【0021】ビニル単量体は2個以上の不飽和基を有す
る多官能性ビニル単量体と併用してもよい。多官能性ビ
ニル単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、4,
4'-イソプロピリデンジフェニレンジ(メタ)アクリ
レート、1,3-ブチレンジ(メタ)アクリレート、
1,4-シクロヘキシレンジメチレン(メタ)アクリレ
ート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジ
エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチ
レングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレ
ングリコールジ(メタ)アクリレート、ジイソプロピリ
デングリコールジ(メタ)アクリレート、ジビニルオキシ
メタン、エチリデンジ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)ア

リレート、1,6-ジ(メタ)アクリルアミドヘキサ
ン、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、
N,N'-(1,2-ジヒドロキシ)エチレンビス(メ
タ)アクリルアミド、2,2-ジメチル-1,3-トリ
メチレンジ(メタ)アクリレート、フェニルエチレンジ
(メタ)アクリレート、2,2,2-トリクロロエチリ
デンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールト
リ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ
(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ
(メタ)アクリレート、1,3,5-トリ(メタ)ア
クリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、ビス(メタ)
アクリルアミド酢酸、エチリジントリ(メタ)メタクリ
レート、プロピリジントリ(メタ)アクリレート、ビニ
ルアリルオキシアセテートなどが挙げられる。これらの
多官能性ビニル単量体も単独で又は組合わせて使用でき
る。これらの多官能性ビニル単量体のうち、ジビニルベ
ンゼン、2以上の(メタ)アクリロイル基を有する単量
体(エチレングリコールジ(メタ)アクリレートなど)
が一般に使用される。

【0022】なお、前記ビニル単量体は、塗膜に要求さ
れる特性(成膜性、ガラス転移温度など)に応じて選択
でき、通常、ガラス転移温度-30~80℃、好ましく
は-20~50℃、特に0~50℃程度のビニル重合体
を形成する。また、架橋系を構成するため、ヒドロキシ
ル基、カルボキシル基や酸無水物基、グリシジル基など
の反応性基を有するビニル単量体を用いてもよい。

【0023】ビニル重合体とコロイド状シリカ粒子との
割合は、成膜性などに応じて選択でき、例えば、ビニル
重合体100重量部に対して、コロイド状シリカ粒子3
~500重量部、好ましくは10~300重量部、さら
に好ましくは20~200重量部(例えば、30~20
0重量部)程度である。

【0024】このような成分で構成された複合粒子の平
均粒子径は、例えば、10nm~1 μ m、好ましくは2
0~500nm、特に20~200nm(例えば、20
~100nm)程度であり、複合粒子の分散安定性が高い。

【0025】水性分散体において、分散粒子のすべてが
前記複合粒子である必要はなく、複合粒子と、ビニル重
合体粒子およびコロイド状シリカ粒子から選択された少
なくとも一種の粒子との混合物であってもよい。好まし
い水性分散体は、粒子の80重量%以上が、コロイド状
シリカをコアとし、ビニル重合体をシェルとするコア/
シェル構造の複合粒子で構成されている。

【0026】本発明の水性分散体は、水性媒体中、

(1)ノニオン界面活性剤の存在下、(2)前記コロイド
状シリカ粒子表面に、(3)前記ラジカル重合活性種を
吸着させ、(4)前記ビニル単量体を重合することによ
り得ることができる。

【0027】ノニオン界面活性剤(分散剤又は分散安定

剤)としては、例えば、蛋白質(ゼラチン、コロイド状アルブミン、カゼインなど)、糖誘導体(寒天、デンプン誘導体等)、セルロース誘導体(ヒドロキシメチルセルロースなど)、合成親水性高分子、例えば、ポリビニルアルコール、末端鎖アルキル基変性ポリビニルアルコール、ビニル重合体[(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、アルキルビニルエーテル、酢酸ビニル、(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどのエチレン不飽和単量体を構成要素として有する単独又は共重合体]、ポリオキシアルキレン又はその誘導体(ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、エチレンオキサイド付加体など)などが挙げられる。分散剤としては、アンカー基と分散安定化基とが分離した、グラフトポリマー、ブロックポリマーやマクロマーを用いてもよい。これらのノニオン界面活性剤は、単独又は二種以上組み合わせ使用できる。

【0028】好ましいノニオン性界面活性剤には、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル[ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル(花王(株)製、エマルゲン840S)、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(花王(株)製、エマルゲン920)などのポリオキシエチレンC₆-20アルキルフェニルエーテルなど]、ポリオキシアルキレンブロック共重合体[ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体(旭電化工業(株)製、ブルニックL61、L-64)など]、アリル基などの重合性不飽和結合を有するポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル[1-アリルオキシメチル-2-ノニルフェニルオキシエタノールのエチレンオキサイド付加体(エチレンオキサイド付加量5~50モル)、旭電化工業(株)製、NE-10、20、30、40)など]などが含まれる。

【0029】ノニオン性界面活性剤の使用量は、固形分換算で、コロイダルシリカ粒子100重量部に対して0.1~20重量部、好ましくは0.5~15重量部、さらに好ましくは1~10重量部程度である。また、ビニル単量体100重量部に対するノニオン性界面活性剤の使用量は、例えば、0.1~20重量部、好ましくは0.5~15重量部、さらに好ましくは1~10重量部程度である。

【0030】本発明では、コロイダルシリカ粒子にカチオン性重合活性種を吸着させる。

【0031】カチオン性重合活性種がカチオン性ラジカル開始剤である場合、生成するラジカルによりビニル単量体を重合することにより複合粒子を生成させることができる。なお、カチオン性ラジカル開始剤が高pH領域で不安定である場合、酸(硫酸、塩酸など)によりpHを調整し、コロイダルシリカの分散安定性の高いpH7~8(例えば、7.5~8)程度で重合させるのが好ましい。

【0032】負に帯電したコロイダルシリカ粒子にカチ

オン性ラジカル重合活性種を均一に吸着させるには、前記ノニオン界面活性剤の共存系で吸着させるのが好ましい。ノニオン界面活性剤の非存在下で吸着させると、シリカ表面でのカチオン性ラジカル重合活性種の吸着が進行するにつれて疎水化し、コロイド状シリカの分散安定性が低下し、凝集ゲル化しやすくなる。ノニオン界面活性剤は、ラジカル重合活性種の吸着により疎水化されたシリカ粒子表面に配向し、コロイド状シリカ粒子を安定化し、さらには、ビニル単量体の重合の場を安定して提供する。

【0033】さらにより均一にカチオン性ラジカル重合活性種を吸着させるためには、ラジカル重合活性種の適当な濃度の水溶液(1~20重量%程度の水溶液)を、ノニオン界面活性剤の存在下、コロイド状シリカを含む水溶液を攪拌しながら、滴下(例えば、15~60分間程度での滴下)する方法が好ましい。なお、ラジカル重合活性種を非攪拌下で添加したり、高濃度又は固形で添加すると、凝集物が生成したり、安定性が低下して増結/ゲル化が生じる可能性がある。

【0034】なお、乳化重合に一般的に使用されるアニオン界面活性剤を用いると、前記カチオン性ラジカル重合活性種と静電的に作用し、カチオン性ラジカル重合活性種のコロイド状シリカ粒子表面での吸着が阻害される。しかし、ノニオン界面活性剤の存在下、カチオン性ラジカル重合活性種とビニル単量体を重合する過程において、重合反応が一部進行し、安定化したシード粒子が生成できた後であれば、分散系の安定化をさらに増加させるためにアニオン界面活性剤を添加してもよい。

【0035】カチオン性ラジカル重合活性種の使用量は、コロイド状シリカの種類に応じて、予め測定した飽和吸着量を基準にして選択できる。

【0036】本発明において、ビニル単量体は、前記分散系で重合可能な種々の方法で重合できる。好ましい重合法は、水性媒体(特に水)中でビニル単量体を重合する乳化重合法である。乳化重合においては、一括で単量体を反応系に仕込んで反応させてもよく、反応系に連続的又は段階的に単量体を添加して反応させてもよく、乳化重合によりシード粒子を生成させた後、単量体を補充して反応させるシート乳化重合法などが採用できる。また、反応系に連続的又は段階的に単量体を添加する場合、単量体の成分および組成は同一であってもよく変化させてもよい。

【0037】カチオン性ラジカル重合活性種がカチオン性ラジカル開始剤である場合には、ビニル単量体を重合するための重合開始剤は必ずしも必要ではなく、適当な重合過程(重合初期やシート重合においてはシートが生成した後の過程)で重合開始剤と併用してもよい。重合開始剤としては、例えば、過酸化物(過酸化水素など)、過硫酸塩(過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなど)、水溶性アゾ化合物や、レドックス重合開始剤系

などが例示できる。

【0038】前記各成分の割合は、前記と同様、例えば、(4) ビニル重合体100重量部に対して、(1) ノニオン界面活性剤0.1~20重量部、(2) コロイド状シリカ粒子3~500重量部、(3) カチオン性重合活性種0.1~20重量部程度の範囲から選択できる。

【0039】このような反応によりコア/シェル構造の複合粒子を生成させることができる。また、本発明では各成分の割合や反応条件を調整することにより、複合粒子/ビニル重合体粒子/コロイド状シリカ粒子の比率を任意にコントロールできる。例えば、ラジカル重合活性種を吸着させた後、(1a) 臨界ミセル濃度(CMC)以下のノニオン界面活性剤の存在下でビニル単量体を重合すると、コア/シェル構造の複合粒子を主成分とする水性分散体を得られる。また、(1b) 臨界ミセル濃度を越えるノニオン界面活性剤の存在下でビニル単量体を重合すると、複合粒子/ビニル重合体粒子の混合物で構成された水性分散体を得ることができる。

【0040】さらに、(1c) 臨界ミセル濃度を越えるノニオン界面活性剤の存在下、(3) ラジカル重合活性種を(2) コロイド状シリカ粒子1個に当たり平均5分子以下の割合で用いて重合すると、複合粒子/ビニル重合体の単独粒子/コロイド状シリカ粒子の三成分系の混合物で構成された水性分散体を得ることができる。ラジカル重合活性種の上記割合は、コロイド状シリカ粒子の種類に応じて選択でき、例えば、コロイド状シリカ粒子100重量部に対して、ラジカル重合活性種0.1~2重量部、好ましくは0.3~1.5重量部、特に0.3~1重量部程度の範囲から選択できる。なお、コロイド状シリカ粒子1個に当たり平均5分子を越える量のラジカル重合活性種を用いて、複合粒子を主成分とする水性分散体を製造する場合、コロイド状シリカ粒子100重量部に対して、ラジカル重合活性種1.5~5重量部、好ましくは2~3重量部程度の範囲から選択できる。コロイド状シリカ粒子1個に当たり平均1~5分子以上のラジカル重合活性種を用いて、複合粒子およびコロイド状シリカの混合物を製造する場合、コロイド状シリカ粒子100重量部に対して、ラジカル重合活性種0.1~2重量部、好ましくは0.3~1重量部程度の範囲から選択できる。

【0041】なお、本明細書において、臨界ミセル濃度(CMC)とは、コロイド状シリカ粒子の存在下、ノニオン界面活性剤を添加したとき、水相にミセルが生成する濃度を意味する。この臨界ミセル濃度はコロイド状シリカ粒子の含有量や電解質濃度などにより変化するが、界面活性剤の濃度と表面張力との関係から、表面張力が極小値となる濃度を見掛けの臨界ミセル濃度の指標とすることができる。例えば、コロイド状シリカ粒子や電解質が存在しない場合に比べて、これらの成分が存在すると、ノニオン界面活性剤の臨界ミセル濃度は大きくな

る。コロイド状シリカ粒子や電解質の存在下、表面張力が極小値となる臨界ミセル濃度を測定し、CMC以下の濃度で重合するとコア/シェル構造の複合粒子が生成し、CMCを越える濃度で重合すると、コア/シェル構造の複合粒子と単独ポリマー粒子が生成する。

【0042】本発明の重合において、重合体の分子量の調整のため、連鎖移動剤、例えば、ビニル単量体に可溶な有機過酸化物、有機アゾ化合物、ハロゲン化炭化水素(四塩化炭素など)、メルカプタン類、チオール類などを用いてもよい。連鎖移動剤の使用量は、例えば、ビニル単量体に対して5重量%以下である。水性分散体の固形分濃度は、用途などに応じて選択でき、例えば、10~60重量%、好ましくは30~55重量%、特に45~55重量%程度である。

【0043】このような方法で得られた水性分散体は、コロイド状シリカの含有量が50重量%であっても高い被膜形成性、汚染性、耐熱性などに優れる塗膜を形成できる。また、前記複合粒子/ビニル重合体粒子/コロイド状シリカ粒子の割合をコントロールでき、高い光沢の塗膜やツヤ消し塗膜を形成できる。そのため、本発明の水性分散体で構成された組成物は、被膜成形材料(コーティング剤)、特に塗料組成物として有用である。なお、前記水性分散体において、複合粒子とコロイド状シリカ粒子との割合を、複合粒子/コロイド状シリカ粒子=100/0~50/50(固形分換算の重量比)の範囲で変化させると、シリカなどのツヤ消し剤を用いることなく、入射角60°での光沢(グロス)を85~3程度程度の範囲で調整できる。

【0044】本発明の塗料組成物(水性塗料組成物)では、水性塗料で通常使用される種々の成分、例えば、顔料、分散剤、湿潤剤、増粘剤、可塑剤、表面調整剤、消泡剤、粘度調整剤、難燃剤、帯電防止剤、水溶性有機溶媒などが使用できる。上記顔料としては、例えば、二酸化チタン、酸化鉄、フタロシアニンブルーなどの着色顔料、炭酸カルシウム、硫酸バリウムなどの体質顔料、アルミ粉、マイカフレークなどの光輝剤などが例示できる。塗料組成物中の顔料重量濃度(PWC)は、固形分換算で、通常、1~70重量%、好ましくは10~65重量%、さらに好ましくは20~60重量%程度である。固形分濃度が1重量%未満であると隠蔽性が低下し、70重量%を越えると、塗膜の光沢が低下し、粘度が高くなり耐水性、機械強度が低下しやすい。

【0045】上記塗料組成物のうち、複合粒子(バインダーとしても機能する)を主成分(80重量%以上)とする塗料組成物は、ビニル単量体100重量部に対して、コロイド状シリカ3~500重量部(好ましくは50~500重量部、さらに好ましくは100~500重量部)程度の広い範囲で高い被膜形成性を有しており、優れた耐汚染性や難燃性を有する。特に、コロイド状シリカの含有割合の高い塗料組成物は、難燃剤を用いるこ

となく、高い難燃性を発現できる。

【0046】本発明の塗料組成物には、必要により、水溶性又は水分散性バインダー樹脂、架橋剤、硬化剤、架橋又は硬化助剤などを添加してもよい。本発明の塗料組成物を、慣用の方法で基材に塗布し、乾燥又は硬化させると、耐久性の高い塗膜を形成できる。

【0047】

【発明の効果】本発明では、水性分散物が前記複合粒子（特にコロイド状シリカをコアとし有機ポリマーをシェルとするコア／シェル状複合粒子）を含むので、分散安定性、貯蔵安定性が高く、固形分濃度が高くても成膜性を高めることができる。また、特殊なシラン化合物を用いることなく、経済的に有利に優れた特性を有する水性分散体を得ることができる。本発明の塗料組成物では、本発明の他の目的は、被膜形成性と、従来水性塗料として達成できなかった耐汚染性および耐候性を高いレベルに維持でき、耐水性、耐候性が高く、耐久性の高い塗膜を形成できる。また、コロイド状シリカの組成割合の高い組成物では、高い成膜性を維持しながら耐熱性および難燃性を大きく改善できる。さらに、ビニル重合体粒子の生成量、コロイド状シリカ粒子の表面被覆度をコントロール可能であり、複合粒子／ビニル重合体粒子／コロイド状シリカ粒子系の組成割合を調整できる。そのため、ツヤ消し剤を使用することなく、塗膜の光沢を調整できる。

【0048】

【実施例】以下に、合成例、実施例、比較例に基づいて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明をこれらの実施例により限定されるものではない。

合成例1

10 20 30 40 50
 攪拌装置、温度計、滴下ロート、還流冷却管を装着した1000mlのガラス製四ツ口フラスコに、コロイド状シリカ（旭電化（株）製、AT-50、固形分50重量％、平均粒子径20～30nm）200gを入れ、窒素気流下、ノニオン界面活性剤（NE-20、80％、反応性）3.0gを攪拌しながら添加する。2N-H₂SO₄でpH7.5～8に調整した後、2,2'-アゾビスアミジノプロパン・二塩酸塩2.0gと蒸留水100gとの溶液を、300rpmで攪拌しながら滴下ロートで30分間に亘り滴下した。さらに、メタクリル酸メチル（MMA）／アクリル酸n-ブチル（nBA）／メタクリル酸（MAA）=49/50/1（重量比）のビニル単量体5gを10分間滴下し、その後70℃に昇温し30分間放置する。その後、過硫酸アンモニウム0.4gを加え、MMA/nBA/MAA=49/50/1（重量比）のビニル単量体9.5gを4時間に亘り滴下した。反応温度を70℃に保持し、滴下終了後、さらに70℃で1時間保持し攪拌を続けた。この後冷却し、25％アンモニア水で、pH8.5に調整し、複合微粒子分散物40.2gを得た（収率98％、固形分50重量％、

平均粒子径72nm）。

【0049】合成例2

攪拌装置、温度計、滴下ロート、還流冷却管を装着した1000mlのガラス製四ツ口フラスコに、コロイド状シリカ（日産化学（株）製、ST-50、固形分50重量％、平均粒子径20～30nm）200gを入れ、窒素気流下、ノニオン界面活性剤（花王（株）製、840S、固形分70重量％）3.0gを攪拌しながら添加し、カチオン性単量体（日本油脂（株）製、ブレンマーQA、固形分50重量％）4.0gと蒸留水100gとの溶液を、300rpmに攪拌しながら滴下ロートで30分間に亘り滴下した。さらに、MMA/nBA/MAA=49/50/1（重量比）のビニル単量体5gを10分間滴下し、70℃に昇温し、過硫酸カリウム0.5gを加え30分間放置した。その後、アニオン界面活性剤（花王（株）製、エマル20C、固形分25重量％）1.0gを加えた後、MMA/nBA/MAA=49/50/1（重量比）のビニル単量体9.5gを4時間に亘り滴下した。反応温度を70℃に保持し、滴下終了後も70℃で1時間保持し攪拌を続けた。この後冷却し、25％アンモニア水でpH8.5に調整し、複合微粒子分散物40.1g（収率98％、固形分50重量％、平均粒子径65nm）を得た。

【0050】合成例3

攪拌装置、温度計、滴下ロート、還流冷却管を装着した1000mlのガラス製四ツ口フラスコにコロイド状シリカ（日産化学（株）製、ST-40、固形分40重量％、平均粒子径10～20nm）250gを入れ、窒素気流下、ノニオン界面活性剤（旭電化（株）製、NE-20、固形分80重量％）3.75gを攪拌しながら添加し、反応性カチオン界面活性剤（旭電化（株）製、SDX-236）3.0gと蒸留水50gとの溶液を、300rpmに攪拌しながら滴下ロートで30分間に亘り滴下した。さらにMMA/nBA/MAA=49/50/1（重量比）のビニル単量体5gを10分間滴下し、70℃に昇温し、過硫酸カリウム0.5gを加え60分間攪拌した。その後、アニオン界面活性剤1.0g（花王（株）、エマル20C、25重量％）を加えた後、MMA/nBA/MAA=49/50/1（重量比）のビニル単量体9.5gを4時間かけて滴下した。温度は70％に保持し、滴下終了後も70℃で1時間保持し攪拌を続けた。この後冷却し、25％アンモニア水でpH8.5に調整し、複合微粒子分散物40.0gを得た（収率98％、固形分50重量％、平均粒子径58nm）。

【0051】合成例4

攪拌装置、温度計、滴下ロート、還流冷却管を装着した1000mlのガラス製四ツ口フラスコにコロイド状シリカ（旭電化（株）製、AT-50、固形分50重量％、平均粒子径20～30nm）200gを入れ、窒素気流下、ノニオン界面活性剤（旭電化（株）製、NE-

20, 80重量%, 反応性) 6. 25gを撹拌しながら添加する。2N-H₂SO₄でpH7. 5~8に調整した後、2, 2-アゾビス(アミジノプロパン)・二塩酸塩2. 0gと蒸留水100gの溶液を、300rpmに撹拌しながら滴下ロートで30分間滴下した。さらにMMA/nBA/MAA=49/50/1(重量比)のビニル単量体5gを10分間かけて滴下し、その後、70℃に昇温し60分間放置した。その後、過硫酸アンモニウム0. 4gを加え、MMA/nBA/MAA=49/50/1(重量比)のビニル単量体95gを4時間かけて

【0052】合成例5

撹拌装置、温度計、滴下ロート、還流冷却管を装着した1000mlのガラス製四ツ口フラスコにコロイド状シリカ(日産化学(株)製, ST-50, 固形分50重量%, 平均粒子径20~30nm) 200gを入れ、窒素気流下、ノニオン界面活性剤(花王(株)製, エマルゲン840S, 固形分70重量%) 3. 0gを撹拌しながら添加し、カチオン性単量体(日本油脂(株)製, プレンマーQA, 固形分50重量%) 1. 2gと蒸留水100gの溶液を、300rpmに撹拌しながら滴下ロートで30分間滴下した。さらにMMA/nBA/MAA=49/50/1(重量比)のビニル単量体5gを10分間かけて滴下し、70℃に昇温し、過硫酸カリウム0. 5gを加え、60分間放置した。その後、アニオン界面活性剤(花王(株)製, エマル20C, 固形分25重量%) 1. 0gを加えた後、MMA/nBA/MAA=49/50/1(重量比)のビニル単量体95gを4時間かけて滴下した。滴下中の温度は70℃に保持し、滴下終了後も70℃で1時間保持し撹拌を続けた。この後、冷却し、25%アンモニア水で、pH8. 5に調整し、水性分散物400g(収率98%, 固形分50重量%, 平均粒子径60nm)を得た。

【0053】合成例6

撹拌装置、温度計、滴下ロート、還流冷却管を装着した1000mlのガラス製四ツ口フラスコにコロイド状シリカ(日産化学(株)製, ST-40, 固形分40重量%, 平均粒子径10~20nm) 250gを入れ、窒素気流下、ノニオン界面活性剤(旭電化(株)製, NE-20, 固形分80重量%) 6. 25gを撹拌しながら添加し、反応性カチオン界面活性剤(旭電化(株)製, SDX236) 1. 2gと蒸留水50gの溶液を、300rpmに撹拌しながら滴下ロートで30分間滴下した。さらにMMA/nBA/MAA=49/50/1(重量比)のビニル単量体5gを10分間滴下し、70℃に昇温し、過硫酸アンモニウム0. 5gを加え、60分間撹

拌した。その後、アニオン界面活性剤1. 0g(花王(株)製, エマル20C, 固形分25重量%)を加えた後、MMA/nBA/MAA=49/50/1(重量比)のビニル単量体95gを4時間かけて滴下した。滴下中の温度は70℃に保持し、滴下終了後も70℃で1時間保持し撹拌を続けた後、冷却し、25%アンモニア水で、pH8. 5に調整し、水性分散物400g(収率98%, 固形分50重量%, 平均粒子径49nm)を得た。

【0054】合成例7~12

表1に示す成分を用い、上記合成例と同様にして水性分散物を得た。

【0055】比較合成例1

撹拌装置、温度計、還流冷却管、滴下ロートを装着した1000mlの四ツ口フラスコにコロイド状シリカ(日産化学(株)製, ST-40, 固形分40重量%, 平均粒子径10~20nm) 250g、アニオン界面活性剤(花王(株)製, エマル20C, 固形分25重量%) 20g、蒸留水135gを入れ、2N-H₂SO₄でpH7. 5に調整し撹拌する。窒素気流下、60℃に昇温した後、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン10gを添加し、4時間撹拌した。その後、過硫酸アンモニウム0. 5g、重亜硫酸ナトリウム0. 2gを添加し、さらにMMA/nBA/MAA=49/50/1(重量比)のビニル単量体100gを4時間に亘り滴下した。滴下中の反応温度は65℃に保持し滴下終了後も1時間撹拌を続けた。その後冷却し、25%アンモニア水で、pH8. 5に調整し、複合微粒子分散物500g(収率98%, 固形分40重量%, 平均粒子径41nm)を得た。

【0056】比較合成例2

撹拌装置、温度計、滴下ロート、還流冷却管を装着した1000mlのガラス製四ツ口フラスコにコロイド状シリカ(旭電化(株)製, AT-50, 固形分50重量%, 平均粒子径20~30nm) 300gを入れ、2N-H₂SO₄でpH8. 5に調整したのち、アニオン界面活性剤(花王(株)製, エマル20C, 固形分25重量%) 20g、蒸留水100gを加えた後、70℃に昇温する。窒素気流下、過硫酸カリウム0. 5gを添加し、MMA/nBA/MAA=49/50/1(重量比)のビニル単量体100gを4時間に亘り滴下し、その後1時間70℃で保持し撹拌を続けた。その後、冷却し、25%アンモニア水で、pH8. 5に調整し、水性分散物509g(収率98%, 固形分50重量%, 平均粒子径59nm)を得た。

【0057】比較合成例3

撹拌装置、温度計、滴下ロート、還流冷却管を装着した1000mlのガラス製四ツ口フラスコにアニオン界面活性剤(花王(株)製, エマル20C, 固形分25重量%) 12g、コロイダルシリカ(日産化学(株)製,

スノーテックス30、固形分30重量%) 333g、蒸留水65gをそれぞれ添加し、攪拌する。窒素気流下、60℃に昇温した後、過硫酸アンモニウム0.5g、重亜硫酸ナトリウム0.2gを加え、MMA/nBA/MMA/アーマタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン=49/49.5/1/0.5(重量比)のビニル単量体100gを3時間にわたって滴下した。滴下中の反応温度は、60~70℃の範囲で保持し、滴下終了後も同温度で2時間攪拌を続けた。その後冷却し、25%アンモニア水で、pH8.5に調整し、複合微粒子分散物508g(固形分39重量%, 平均粒子径76nm)を得た。

【0058】[複合粒子、ポリマー粒子およびコロイドシリカ粒子の割合] 合成例1, 2, 4, 5, 6及び比較合成例3の水性分散体について、透過型電子顕微鏡で*

*解析した。まず、試料の水性分散体を蒸留水で10倍に希釈し、希釈液を、カーボン膜を張ったメッシュCu200A上にスパチュラーを用いてごく少量のせて乾燥した。乾燥膜を透過型電子顕微鏡TEM(日本電子データム(株)製, JEM1220)で観察した。加速電圧100kv, 倍率20,000の条件で、1つの試料について200個程度観察し、コアシェル型複合粒子/ポリマー単独粒子/コロイド状シリカ粒子の個数割合を算出した。なお、比較合成例3で得られた水性分散体において、コアシェル型複合粒子/ポリマー単独粒子/コロイド状シリカ粒子の個数割合は、12/25/63であった。

【0059】

【表1】

表1

合成例	コロイド状シリカ (粒子径nm)	界面活性剤 (重量部)	モノマー組成 (重量部)	カチオン性材料の種類	コアシェル/ポリマー/シリカ (個数割合)
1	AT-50 100重量部 20~30nm	NE-20 2.4	50 49 1 nBA/MMA/MMA 100	カチオン開始剤	98/0/2
2	ST-50 100重量部 20~30nm	840S 2.1	50 49 1 nBA/MMA/MMA 100	カチオンモノマー	96/1/3
3	ST-40 100重量部 10~15nm	NE-20 3	50 49 1 nBA/MMA/MMA 100	反応性 カチオン界面活性剤	-
4	AT-50 100重量部 20~30nm	NE-20 5	50 49 1 nBA/MMA/MMA 100	カチオン開始剤	63/35/2
5	ST-50 100重量部 20~30nm	840S 2.1	50 49 1 nBA/MMA/MMA 100	カチオンモノマー	72/0/28
6	ST-40 100重量部 10~15nm	NE-20 5	50 49 1 nBA/MMA/MMA 100	反応性 カチオン界面活性剤	57/21/22
7	AT-50 150重量部 20~30nm	NE-20 3.5	50 49 1 nBA/MMA/MMA 100	カチオン開始剤	-
8	AT-50 300重量部 20~30nm	NE-20 6	50 49 1 nBA/MMA/MMA 100	カチオン開始剤	-
9	AT-50 500重量部 20~30nm	NE-20 8	50 49 1 nBA/MMA/MMA 100	カチオンモノマー	-
10	スノーテックス YL 300重量部 50~80nm	NE-20 1	50 49 1 nBA/MMA/MMA 100	カチオンモノマー	-
11	スノーテックス YL 500重量部 50~80nm	NE-20 1.5	50 49 1 nBA/MMA/MMA 100	カチオンモノマー	-
12	ST-50 100重量部 20~30nm	NE-20 2.1	50 49 1 nBA/MMA/MMA 100	カチオンモノマー	52/8/40

これより合成例1及び2の分散体は、ポリマー単独粒子及びコロイド状シリカ粒子が殆どなく、コアシェル型複合粒子で構成された水性分散体である。合成例4の水性分散体は、ポリマー単独粒子約35重量%、コアシェル構造の複合粒子約65重量%で構成されている。合成例5の水性分散体は、シリカ粒子約30重量%、コアシェル構造の複合粒子約65重量%で構成されている。合成例6の水性分散体は、コアシェル構造複合粒子/ポリマー単独粒子/シリカ粒子の3成分系で構成されている。比較合成例1の水性分散体は、コアシェル構造の複合粒子が一部認められるものの、大部分がポリマー単独粒子およびシリカ粒子である。

【0060】〔貯蔵安定性〕合成例2, 3, 6及び比較合成例1の水性分散体を、常温で3か月間保存するとともに、温度50℃で10日保存して促進貯蔵安定性調べた。結果を表2に示す。

【0061】

【表2】

表2

	室温3か月	50℃×10日間
合成例2	異常なし	異常なし
合成例3	異常なし	異常なし
合成例6	異常なし	異常なし
比較合成例1	やや増粘	著しい増粘

合成例2, 3, 6の水性分散体は、室温での保存安定性および50℃での促進試験においても、増粘、外観の変化がなく良好な貯蔵安定性を示した。これに対して、比較合成例では、遊離のシラノール化合物によるためか、増粘傾向が認められ、特に50℃での促進試験では著しい増粘が認められた。

【0062】〔塗料組成物〕実施例1

500mlのスチール製ビーカーに、蒸留水10.8g、増粘剤（旭電化（株）製、UH420、20重量%）5.0g、分散剤（花王（株）製、デモールEP）4.0g、湿潤剤（花王（株）製、エマルゲンL-40）1.0g、表面調整剤（ノブコ8034）0.8gを加え、1000rpmで攪拌しながら、酸化チタン（石原産業（株）製、JR-603）80gを徐々に加え、デイスパーを用い15分間に亘り回転数3000rpmで攪拌を行う。その後、合成例1の水性分散体（エマルジョン）200gを回転数1000rpmで徐々に加え、さらに蒸留水60gを加え5分間攪拌を行った。次に、造膜助剤（協和（株）製、ジューキゾール、ブチルカルビトールアセテート）12gを加え攪拌をさらに5分間続け、白色塗料を得た。

【0063】比較実施例1

合成例1の水性分散体200gにかえて、エマルジョン（G-25、50重量%、水谷ペイント製）200gを用い、白色塗料を得た。すなわち、500mlスチール製ビーカーに蒸留水10.8g、増粘剤5.0g（20重量%、UH-420）、分散剤4.0g（デモールEP）、湿潤剤1.0g（エマルゲンL40）、表面調整剤0.8g（ノブコ8034）を加えデイスパーで1000rpmで攪拌しながら、酸化チタン80g（JR-603）を徐々に加えていく。回転数を3000rpmにした後、15分間攪拌を続けた。その後回転数を1000rpmにした後、エマルジョン（G-25、50重量%、水谷ペイント製）200gを加える。さらにコロイド状シリカ150g（アデライトAT-50）を加え、さらに水60g及び造膜助剤（ジューキゾール）12gを加え攪拌10分し白色塗料を得た。

【0064】比較実施例2

合成例1の水性分散体200gにかえて、エマルジョン（G-25、50重量%、水谷ペイント製）50gおよびコロイダルシリカ（アデライトAT-50）150gを用い、白色塗料を得た。すなわち、500mlスチール製ビーカーに蒸留水10.8g、増粘剤5.0g（20重量%、UH-420）、分散剤4.0g（デモールEP）、湿潤剤1.0g（エマルゲンL40）、表面調整剤0.8g（ノブコ8034）を加えデイスパーで1000rpmで攪拌しながら、酸化チタン80g（JR-603）を徐々に加えていく。回転数を3000rpmにした後、15分間攪拌を続けた。その後回転数を1000rpmにした後、エマルジョン（G-25、50重量%、水谷ペイント製）50g、さらにコロイダルシリカ（アデライトAT-50）150gを加える。さらに水60g及び造膜助剤（ジューキゾール）12gを加え攪拌10分し白色塗料を得た。

【0065】表3に上記実施例および比較例の塗料の組成とともに、他の実施例および比較例の塗料の組成を示す。

【0066】実施例及び比較例の塗料について、次のようにして試料を作製した。実施例及び比較例で得られた塗料100部に水15部を加え、試料調整後、70×150mのスレート板に塗布量200g/m²になるようスプレーガンで塗装し、常温で7日間放置して塗膜を形成した。L字型のステンレス製の汚染性試験パネルは、上記と同様にスプレーガンで塗装し、常温7日間放置することにより作製した。なお、L字型のステンレス製パネルは、地面に対して垂直なプレート（幅20cm×高さ30cm）と、このプレートの上端部から角度120°で斜め上方へ延びる傾斜プレート（幅20cm×長さ70cm）で構成されており、傾斜プレートの端部は支持可能である。

【0067】そして、下記の用にして、塗膜形成性、耐性、耐アルカリ性、耐沸性、耐凍害性、促進耐候性、屋

外暴露試験、耐汚染性を評価したところ、表3に示す結果を得た。

【0068】〔試験方法および評価方法〕

(1) 貯蔵安定性

塗料100gを200mlの容器に入れ、50℃の熱風乾燥炉中に10日間貯蔵し、塗料の状態を目視にて観察し、下記の基準で評価した。

(2) 塗膜形成性

ドクタブレード(4ミル)でガラス板上に塗布し、室温で乾燥させ、塗膜を顕微鏡で観察し、下記の基準で評価した。

(3) 密着性

クロスカット2mm幅にてセロテープ剥離テストを行ない、基盤目が全く剥離しない場合を100/100、基盤目が全て剥離した場合を0/100として表示した。

(4) 耐水性

水中へ20日間浸漬し、塗膜の状態を目視により観察し、下記の基準で評価した。

(5) 耐アルカリ性

30%NaOH水溶液に7日間浸漬し、塗膜の状態を目視により観察し、下記の基準で評価した。

*【0069】(6) 耐凍害性

水道水に浸漬した試験板を、-20℃で16時間、20℃で8時間を1サイクルとする50サイクルの凍結試験に供し、塗膜の状態を目視より観察し、次のような基準で評価した。

(7) 屋上暴露試験

18カ月後の塗膜の外観(光沢、ワレ、変色)を観察し、下記の基準で評価した。

【0070】(8) 汚染性

図に示したステンレス板に塗装し6カ月後、傾斜部、垂直部の変色により目視で観察し、下記の基準で評価した。

(判定基準)

◎: 塗膜の変化が全くなく、著しく良好

○: 塗膜の変化がほとんどなく、良好

△: 塗膜の変化が小さく、実用上問題ないレベル

▲: 塗膜の変化がやや大きく、実用上やや問題の生じるレベル

×: 塗膜の変化が大きく、実用性に乏しい

【0071】

【表3】

*

表3

		実 施 例						比 較 例				
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
E	組成(固形分)	合成例1 100	合成例8 100	合成例9 100	合成例5 50 合成例1 50	合成例5 100	合成例12 100	G-25 100	G-25 25	比較 合成例1 100	比較 合成例2 100	比較 合成例3 100
	コロイド状シリカ(AT-50)								75			
	酸化チタン(JR-803)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	無機水	70.8	70.8	70.8	70.8	70.8	70.8	70.8	70.8	70.8	70.8	70.8
	増粘剤(VM-420)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	分散剤(FE-422)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	阻凝剤(MEPL-40)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	消泡剤(カ6034)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	エチレングリコール	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	遮光剤(タキナール)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
性	60° 光沢	83	77	72	62	21	5	78	5	4	5	77
	貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	▲	▲	▲
	塗膜形成性	◎	○	△	○	○	○	◎	×	○	▲	▲
	付着性	100/100	100/100	95/100	100/100	100/100	100/100	100/100	72/100	100/100	62/100	55/100
	耐水性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	○	▲	△
	耐アルカリ性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	○	○	○
	耐凍害性	○	○	△	○	○	○	○	△	○	×	×
	屋外バクロ性	○	◎	◎	◎	◎	○	△	△	-	△	△
	汚染性	○	◎	◎	◎	◎	○	▲	○	○	○	○
	耐腐蝕性	▲	△	○	-	-	-	×	△	-	-	▲

表3に示されるように、実施例1～6の塗料では、比較例1に比べて、耐汚染性、屋上暴露試験(耐候性)、耐水性などが1～2ランク程度改善されている。また、実施例2と比較例2との対比から明らかなように、実施例2では、塗膜形成性、付着性、および耐性などを改善でき、バランスのとれた塗膜物性を示している。さらに、※

※コロイド状シリカを含むエマルジョンを用いることにより、塗膜の光沢を広い範囲で調整可能である。さらに、コロイド状シリカの含有量の高いエマルジョン(合成例8、9)を用いた実施例2、3では、難燃剤を添加することなく、難燃性を付与できる。

フロントページの続き

(72)発明者 木村 良晴
滋賀県近江八幡市鷹飼町1126-1

(72)発明者 宮本 真敏
滋賀県守山市伊勢町425-3